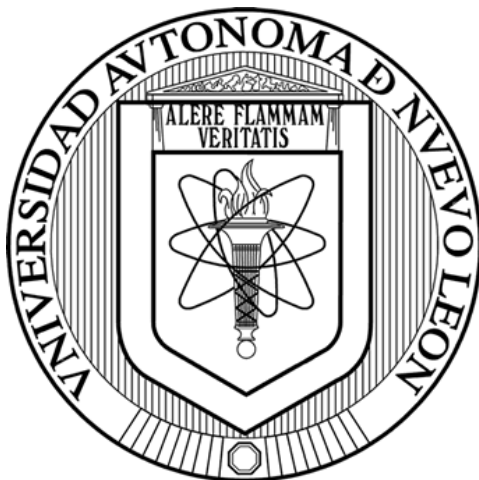


**Universidad Autónoma de Nuevo León**

**Facultad de Ciencias Químicas**



**Desarrollo de compósitos hidrofóbicos asequibles en base a sustratos naturales, NTC, PS/SiO<sub>2</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para la remediación de petróleo disperso en agua**

Por:

**JAVIER SEBASTIAN ACEVEDO CORTEZ**

Como requisito parcial para obtener el  
Grado de Maestro en Ciencias  
con Orientación en Química de los Materiales

**Diciembre, 2017**

# **Desarrollo de compósitos hidrofóbicos asequibles en base a sustratos naturales, NTC, PS/SiO<sub>2</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para la remediación de petróleo disperso en agua**

Los miembros del comité de tesis aprobamos la tesis realizada por el alumno Javier Sebastian Acevedo Cortez, matricula 1425014, como opción al grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales.

## **El comité de Tesis**

---

**Dr. Boris I. Kharisov**  
**PRESIDENTE**

---

**Dr. Rodrigo Chan Navarro**  
**SECRETARIO**

---

**Dra. Blanca Muñoz Flores**  
**VOCAL**

---

**Dra. Aracely Hernández Ramírez**  
**SUBDIRECTORA DE POSGRADO**  
**Facultad de Ciencias Químicas**

## Resumen

**Javier Sebastian Acevedo Cortez**

**Fecha de graduación: Diciembre, 2017**

**Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas**

**Título:** Desarrollo de compósitos hidrofóbicos asequibles en base a sustratos naturales, NTC, PS/SiO<sub>2</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para la remediación de petróleo disperso en agua

**Número de páginas:** 83

Candidato para el grado de Maestro en Ciencias con  
Orientación en Química de los Materiales

**Campo de estudio:** Ciencia de los materiales, nanoquímica

**Proposición y método de estudio:** En la actualidad, los derrames de petróleo representan un gran riesgo para el ambiente en el que ocurren, estos derrames se presentan en cada perforación en cantidades controlables pero hay accidentes de mayor magnitud, ya sea en el transporte del mismo o en las zonas de perforación. Al momento de ocurrir alguno de estos accidentes se sigue un procedimiento para la contención de la fuga y la disposición del producto derramado. La metodología para la contención de derrames comúnmente requiere de la absorción de petróleo con materiales absorbentes de alta porosidad, y alta área superficial. La desventaja de algunos de estos compuestos es que son costosos, tienen menor capacidad de retención y el proceso de recuperación del material absorbido implica una operación compleja o no es rentable a nivel industrial. Es por ello que el objetivo de esta tesis fue desarrollar nuevos compósitos hidrofóbicos a base de sustratos naturales que sean asequibles y de alta capacidad de absorción. Los compósitos obtenidos en éste trabajo fueron en base a los sustratos naturales de agar, sábila y nopal. Para su desarrollo se realizó una liofilización y posteriormente, un proceso de hidrofobización con nanotubos de carbono, magnetita, sílice y poliestireno con el método de inmersión.

### **Contribución y conclusiones:**

La síntesis de los materiales para la elaboración de los compósitos fue llevada a cabo con las técnicas de rocío pirolítico (nanotubos de carbono), sol-gel (SiO<sub>2</sub>) y coprecipitación (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Los compósitos desarrollados en éste trabajo fueron obtenidos por las técnicas de liofilización e inmersión. Se obtuvieron valores de capacidad de absorción, ángulo hidrofóbico así también el costo de absorción de petróleo. Se explica mediante la morfología de la estructura tridimensional de los compósitos sus diferentes capacidades de absorción.

Asesor: Dr. Boris I. Kharisov

Co-Asesora: Dra. Thelma E. Serrano Quezada

## Índice

Lista de Figuras .....	vi
Lista de tablas.....	ix
Lista de abreviaturas .....	x
Introducción .....	1
1.1 El petróleo y su importancia .....	1
1.2 Derrames de petróleo.....	2
1.3 Control de derrames de petróleo.....	3
1.4 Justificación .....	5
Marco teórico .....	6
2.1 Antecedentes.....	6
2.2 Aportación científica .....	23
2.3 Hipótesis .....	23
2.4 Objetivo general .....	23
2.5 Objetivos específicos.....	23
Materiales y métodos .....	25
3.1 Liofilización de sustratos naturales .....	25
3.3 Síntesis de magnetita .....	25
3.3 Síntesis de SiO <sub>2</sub> .....	26
3.4 Síntesis de nanotubos de carbono.....	26
3.5 Obtención de compósitos .....	27
3.6 Pruebas de capacidad de absorción .....	30
3.7 Caracterización .....	30
Resultados y discusión .....	32
4.1 Sustratos liofilizados .....	32
4.2 Nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	36
4.3 SiO <sub>2</sub> por método sol-gel .....	41
4.4 Nanotubos de carbono. ....	42
4.5 Compósitos hidrofóbicos.....	47
Conclusiones .....	62



Perspectivas.....	64
Referencias .....	65

## Lista de Figuras

Figura 1. Consumo total de energía en México.....	1
Figura 2. Morfología superficial con 20% EPS electrospín a: (A1) 11.5 kV 20% PS, (A2) 15 kV 20% PS; (B1)20% PS/Zeolita aumento 500X; (B2) 50,000X. Reproducida con permiso de Elsevier de (Alayande et al. 2016).....	10
Figura 3. Morfología superficial de: (C1) película de EPS/zeolita; (C2) película de EPS. Reproducida con permiso de Elsevier de (Alayande et al. 2016).....	11
Figura 4. Estructura microscópica del aerogel de nanocelulosa. Micrografía de SEM (a) aerogel de nanocelulosa liofilizado y (b) magnificación de una hoja. (c) micrografía de TEM de una fibra de nanocelulosa con recubrimiento uniforme de 7 nm de TiO <sub>2</sub> . Reproducido con permiso de ACS de (Korhonen et al. 2011). ....	13
Figura 5. Diagrama esquemático de la síntesis de aerogels de grafeno-NTC: (a) láminas de óxido de grafeno, (b) NTC, (c) mezcla de óxido de grafeno y NTC (d) hidrogel de óxido de grafeno y NTC, y (e) la formación del aerogel de grafeno-NTC por liofilización del hidrogel. Reproducido con permiso de Elsevier (Kabiri et al. 2014).....	14
Figura 6. Fotografías digitales de (a) el tubo de plásticos empacado con el aerogel de grafeno-NTC y (b–e) el progreso de la adsorción continua y la remoción de gasolina del agua en un sistema no turbulento. Reproducido con permiso de Elsevier (Kabiri et al. 2014).....	14
Figura 7. Absorbente tipo almohadilla (P-M17) formado de un aerogel de arcilla-polímero (M-17) rodeado de polipropileno (PP) hidrofóbico y tela no tejida como barrera contenedora. (a) Vista superior. (b) Vista de corte transversal. Reproducido con permiso de Elsevier (Rotaru et al. 2014).....	15
Figura 8. Fotografías mostrando la aplicación del absorbente tipo almohadilla (P-M17) para la limpieza de derrames de aceite. (a) Dodecano con pigmento Sudan IV derramado sobre la superficie del agua (capa de aceite de 2.5 mm). (b) Adición del absorbente tipo almohadilla P-M17 y la absorción del dodecano después de 10 s de tiempo de contacto. (c) Absorción de dodecano después de 15 min de tiempo de contacto. (d) Después de la separación. Reproducida con permiso de Elsevier (Rotaru et al. 2014). 15	

Figura 9. Imágenes de TEM (a y b) y SEM (c y d) de las nanopartículas huecas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Reproducida con permiso de Elsevier (Chen et al. 2013).	17
Figura 10. Imágenes de TEM (a y b) y SEM (c y d) de los nanocompuestos de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PS}$ . Reproducida con permiso de Elsevier (Chen et al. 2013).	18
Figura 11. Fotografías de la remoción de aceite lubricante de la superficie del agua con el nanocompuesto de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PS}$ bajo un campo magnético. El aceite lubricante fue marcado con colorante Sudan I para su resaltamiento. Reproducido con permiso de Elsevier (Chen et al. 2013).	18
Figura 12. Imágenes de SEM de las partículas de azúcar y los absorbentes de aceite de PDMS. (a)–(c): AG, AFG, and AS, respectivamente. (d)–(h): Absorbentes en base a PDMS preparados con AG; AFG; AS, una mezcla de AG y AS, una mezcla de AFG y AS, respectivamente. Reproducida con permiso de ACS (Zhang et al. 2013).	19
Figura 13. Esquema de síntesis de NTC.	27
Figura 14. a) Sustratos previos la liofilización b) Sustratos liofilizados.	32
Figura 15. Imágenes de SEM de sábila liofilizada.	33
Figura 16. Imágenes de SEM de nopal liofilizado.	34
Figura 17. Imágenes de SEM del agar liofilizado.	34
Figura 18. Capacidad de absorción de sustratos liofilizados.	35
Figura 19. Difractogramas de la magnetita sintetizada con distintas bases.	36
Figura 20. Difractogramas de la magnetita sintetizada utilizando agitación magnética y agitación asistida con ultrasonido.	38
Figura 21. Difractogramas de la magnetita sintetizada a diferentes tiempos de agitación.	39
Figura 22. Comparativa de los difractogramas obtenidos en la síntesis de magnetita en las distintas condiciones realizadas.	40
Figura 23. Imágenes de SEM de la magnetita sintetizada a 60 minutos con agitación asistida con ultrasonido e NaOH como base.	41
Figura 24. Difractograma del $\text{SiO}_2$ sintetizado vía sol-gel.	42
Figura 25. Espectro Raman de los NTC sintetizados a 30 min.	43
Figura 26. Espectro Raman de los NTC sintetizados a 60 min.	44

Figura 27. Comparativa de los espectros Raman sintetizados y una muestra comercial.....	45
Figura 28. Imágenes de SEM de los NTC sintetizados a 30 min. ....	46
Figura 29. Capacidades de absorción de los compósitos hidrofobizados con NTC. ....	48
Figura 30. Imágenes de SEM del compósito de agar hidrofobizado con NTC. ....	49
Figura 31. Capacidades de absorción de los compósitos hidrofobizados con NTC-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . ....	50
Figura 32. Imágenes de SEM del compósito de agar hidrofobizado con NTC-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . ....	51
Figura 33. Comparativa de las capacidades de absorción de sustratos liofilizados, compósitos hidrofobizados con NTC y compósitos hidrofobizados con NTC-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . ....	52
Figura 34. Capacidad de absorción de los compósitos hidrofobizados con PS/SiO <sub>2</sub> . ....	54
Figura 35. Imágenes de SEM del compósito de agar hidrofobizado con PS/SiO <sub>2</sub> . ....	55
Figura 36. Capacidad de absorción de los compósitos hidrofobizados con PS/SiO <sub>2</sub> -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . ....	56
Figura 37. Imágenes de SEM del compósito de agar hidrofobizado con PS/SiO <sub>2</sub> -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . ....	57
Figura 38. Comparativa de la capacidad de absorción de los compósitos hidrofobizados con PS/SiO <sub>2</sub> -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . .....	58

## Lista de tablas

Tabla 1. Absorbentes naturales. ....	20
Tabla 2. C3mpositos en base a sustratos naturales.....	21
Tabla 3. 3ngulos de contacto de sustratos liofilizados hidrofobizados con NTC. ....	47
Tabla 4. 3ngulo de contacto de los comp3sitos hidrofobizados con NTC-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	50
Tabla 5. 3ngulos hidrof3bicos de los comp3sitos hidrofobizados con PS/SiO <sub>2</sub> . ....	53
Tabla 6. 3ngulos de contacto de los comp3sitos hidrofobizados con PS/SiO <sub>2</sub> -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	56
Tabla 7. Capacidad de absorci3n de los comp3sitos hidrofobizados con NTC-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> y PS/SiO <sub>2</sub> - Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> en mezclas petr3leo/agua. ....	59
Tabla 8. Costo de absorci3n de absorbentes desarrollados en la presente decada. ....	60
Tabla 9. Costos de absorci3n de los comp3sitos desarrollados en el proyecto. ....	61

## **Lista de abreviaturas**

<b>EV</b>	Vermiculita expandida
<b>CVD</b>	Deposición química de vapores
<b>NTC</b>	Nanotubos de carbono
<b>PDMS</b>	Polidimetilsiloxano
<b>3D</b>	Tridimensional
<b>EPS</b>	Poliestireno expandido
<b>PS</b>	Poliestireno
<b>SEM</b>	Microscopio electrónica de barrido
<b>TEM</b>	Microscopio electrónico de transmisión
<b>DRX</b>	Difracción de rayos X

# Introducción

## 1.1 El petróleo y su importancia

El petróleo es una mezcla compleja de compuestos orgánicos que se compone principalmente de hidrocarburos insolubles en agua, los cuáles son compuestos orgánicos formados de carbono e hidrógeno y son extraídos del subsuelo donde se encuentran almacenados en yacimientos de aceite y/o gas.

Actualmente, México es uno de los mayores productores de petróleo siendo el cuarto productor más grande en América después de Estados Unidos, Canadá y Brasil, y un socio importante en el comercio de energía de los Estados Unidos. En 2015, México representó 688,000 barriles por día (b/d), o 9%, de las importaciones de crudo de Estados Unidos. En ese mismo año, el consumo total de energía en el país provino principalmente de petróleo (46%) y gas natural (40%) como se observa en la Figura 1[1].

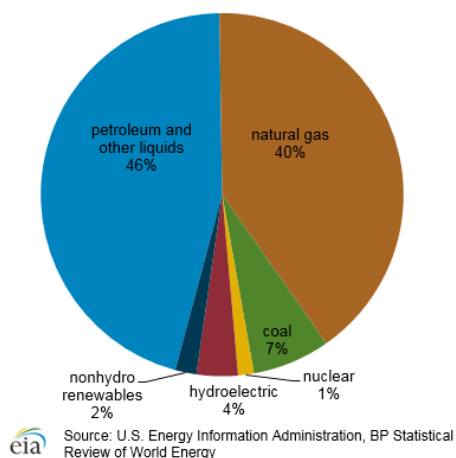


Figura 1. Consumo total de energía en México.

## **1.2 Derrames de petróleo**

Los derrames de petróleo suceden cuando se vierten estos hidrocarburos en suelos, ríos o mares debido a accidentes o prácticas inadecuadas durante la extracción, comercialización o distribución del mismo, convirtiéndolo en una de las principales fuentes de contaminación de los suelos, aguas superficiales y subterráneas, flora y fauna silvestre [2]. Por lo que la presencia de estos compuestos orgánicos en el agua subterránea o marítima representa un peligro para la salud pública debido a que algunos de estos hidrocarburos están asociados al aumento en la incidencia de cáncer en seres humanos y animales [3].

En lo referente a barcos accidentados o a ruptura de tanques se ha observado que en un 10 % de los casos el derrame es total, como ocurre en el hundimiento de un barco o falla en la soldadura de un tanque , mientras que en el 90% de los casos sólo se derrama un 60% de su contenido debido a colisiones o encallamientos de los buquetanque, en cuyo caso el derrame es masivo y, tratándose del descontrol de un pozo o de la ruptura de un oleoducto, se origina un derrame que va suministrando aceite de manera no masiva pero continua.

Las prácticas para explotar el recurso en el subsuelo marino han sido un reto para el hombre, así pues tiene sus complicaciones, una de ellas es la pérdida de control sobre el pozo perforado, el cual causa inconvenientes de gran magnitud, sobre todo por su afección al ambiente [4].

Los derrames más representativos de hidrocarburos en el mundo, se deben a la mala práctica en el traslado de estos, los derrames en su mayoría son por el colapso, choque o encallamiento de buque-tanques, que trasladaban importantes cantidades de petróleo, de su zona de extracción a su zona de tratamiento. El derrame más importante de petróleo en



el mundo se debe a una situación bélica en países del medio oriente y Estados Unidos de Norteamérica, los dos siguientes en importancia son referidos a los ocurridos en el Golfo de México, el más reciente que pertenece a la compañía British Petroleum y el caso del pozo Ixtoc I, ambos se deben a fallas técnicas en la perforación de pozos [5].

### 1.3 Control de derrames de petróleo

El control de un derrame de petróleo se basa principalmente en la especialización, comprobación, fiscalización o intervención sobre un sistema, así como su regulación. El tratamiento consiste en un conjunto de acciones que se emplean para mitigar o aliviar un suceso no deseado. Cuando ocurre un derrame se debe hacer todo lo posible en esfuerzo para contenerlo inmediatamente y evitar que se disperse.

Por lo que se han diseñado distintas estrategias con el fin de contener el derrame [4]:

Las **barreras** son obstáculos físicos flotantes utilizados para controlar el movimiento del petróleo. Son utilizadas para la detención de petróleo con el fin de recuperarlo mediante “skimmers” o a través de la quema *in situ* del producto. Así también sirven para desviar o guiar las capas de petróleo hacia un área de acopio o para alejarla de recursos susceptibles, ayudando a excluir las capas de petróleo de las áreas seleccionadas y proteger las costas marinas y sitios de recreación. Así como para recoger el petróleo después del uso de absorbentes.

Los **dispersantes** son agentes químicos que se usan para romper las capas de petróleo en gotas pequeñas que se dispersan en la columna de agua, cuando sucede esto se evita el arrastre de petróleo hacia la costa debido a las corrientes o el viento favoreciendo así la

biodegradación por los organismos marinos. La dispersión del petróleo no es equivalente a removerlo del ambiente marino, por lo que, tanto el dispersante como el petróleo pueden causar daños a la vida marina.

La **quema de petróleo** puede reducir grandes cantidades de este recurso con métodos controlados esta práctica se puede llevar a cabo de la manera más segura y eficiente, no sustituye a la aplicación de agentes dispersantes o a la contención y recuperación del petróleo derramado. Para el caso de los petróleos de baja viscosidad, éstos se esparcen rápidamente y poseen un espesor muy pequeño, por lo que el agua ejerce un efecto refrigerante evitando así la combustión.

Los **absorbentes** se utilizan para recuperar el petróleo por medio de la absorción que es la penetración del petróleo dentro del material absorbente, y/o de la adsorción que es la adherencia del petróleo a la superficie del material absorbente. Para mejorar la operación de contención, la mayoría de los absorbentes son hidrofóbicos.

Existen materiales absorbentes que pueden ser reutilizados (aerogeles, compósitos hidrofóbicos, etc) al someterlos a un post-tratamiento de recuperación del material absorbido [6–10]. La desventaja de algunos de estos compuestos es que son más caros, tienen menor capacidad de retención y el proceso de recuperación del material absorbido implica una operación compleja o no es rentable a nivel industrial. Es por eso que se llevan a cabo trabajos de investigación e innovación para el mejoramiento de estas características para obtener materiales competitivos en el mercado [11–13].

Algunos de los absorbentes son incinerados después de haber sido utilizados ya que la recuperación del petróleo absorbido es complicada o no es viable económicamente y se

opta por su uso como combustible en la incineración. Una característica que se ha estado implementando en los materiales absorbentes es que se pueda recuperar el petróleo absorbido dándole un tratamiento al absorbente después de su aplicación y así lograr recuperar el petróleo derramado [14,15].

Actualmente se han realizado investigaciones sobre el dopaje de los absorbentes naturales y sintéticos para resaltar su carácter hidrofóbico ya que es una de las características que debe tener un buen absorbente de petróleo en casos de derrames en agua [16–18]. También se han desarrollado investigaciones de materiales con características de absorbentes y adsorbentes que provienen de materiales de desecho de procesos para fabricación de muebles, textiles, entre otros [19–21].

#### **1.4 Justificación**

El petróleo es el principal recurso energético por lo que los derrames propician grandes pérdidas económicas así como daños ecológicos que pueden ser irreversibles dependiendo de su magnitud. Por lo que se han diseñado estrategias para la prevención de los derrames que van desde certificados de responsabilidad, inspecciones, hasta diseños avanzados de buques petroleros. Sin embargo, estos accidentes siguen ocurriendo por lo que se trabaja de manera continua en la obtención de materiales hidrofóbicos compatibles con el ambiente que presenten alta capacidad de absorción de petróleo y que sean competitivos con los materiales que cubren el mercado actual.

## **Marco teórico**

### **2.1 Antecedentes**

La pronta respuesta y un manejo adecuado de la situación en los derrames de petróleo son un tema importante para la ciencia y la tecnología ambiental. En las últimas décadas, una gran preocupación ha sido la contaminación ambiental causada por los derrames de petróleo en ríos y océanos [22]. Se han desarrollado varias técnicas para eliminar el petróleo del agua; entre ellas se encuentra el uso de dispersantes químicos, absorbentes, la biorremediación, los “skimmers”, etc. [23–25]. Los absorbentes de alta eficiencia son comúnmente utilizados en los procesos mencionados [26–28]. Los absorbentes deben presentar una alta capacidad de absorción de petróleo y ésta se correlaciona generalmente con la porosidad de los materiales [29,30], por esta razón, los materiales altamente porosos se utilizan regularmente como absorbentes de petróleo. Las síntesis de los materiales con diámetros de poro específicos (mesoporoso y macroporoso) para su uso como absorbentes de petróleo han sido estudiados a lo largo de las décadas pasadas [31,32].

Otra de las propiedades necesarias en los absorbentes utilizados para la contención en los derrames petroleros es la hidrofobicidad. Los absorbentes altamente hidrofóbicos [28,33,34] presentan mayor eficiencia para la absorción de petróleo en comparación con los absorbentes de baja hidrofobicidad. Sin embargo, el costo de los absorbentes debe ser bajo debido a las grandes cantidades requeridas para la remoción de petróleo por lo que el desarrollo de absorbentes a partir de residuos es una estrategia de interés en el tratamiento de derrames de petróleo. Absorbentes superhidrofóbicos con estructuras altamente porosas serían capaces de la recuperación eficiente del petróleo en derrames. Para este fin,

es necesario desarrollar materiales ecológicos con propiedades superhidrofóbicas que sean selectivos para la absorción de petróleo, además de mejorar su flotabilidad, reciclabilidad y costo [8].

### 2.1.1 Materiales de absorción irreversible

El método más común para la recuperación irreversible de petróleo en agua es el uso de absorbentes hidrofóbicos, el cual ha sido ampliamente estudiado [24,29,35–37], debido a las ventajas que supone comparado a los métodos mencionados anteriormente. Entre los materiales de interés para esta aplicación se encuentran los nanomateriales a base de carbono debido a sus propiedades hidrofóbicas.

Como antecedente se tiene la síntesis de nanotubos de carbono y nanofibras en la superficie de vermiculita expandida (EV) realizada mediante deposición de vapor químico (CVD) [16]. El material obtenido presentó una estructura tipo esponja con alta hidrofobicidad y flotabilidad dichas características propiciaron un aumento del 600% de su capacidad de absorción en comparación con el material inicial. Así mismo, CVD es un método de bajo costo que se puede usar en la producción a gran escala de este tipo de absorbentes. En un estudio relacionado [38], se preparó un compuesto de carbono/SiO<sub>2</sub> a partir cáscara de arroz como precursor mediante la técnica de pirólisis (450 °C/3 h). El producto obtenido contenía 98% de SiO<sub>2</sub>. Las pruebas de absorción mostraron su mayor capacidad de absorción de petróleo (2 a 3.5 veces) en comparación con el material antes de realizar la pirólisis, lo que muestra su uso potencial para la remoción de petróleo.

Los nanocompuestos a base de sílice se conocen también en combinación con polímeros. Un trabajo relacionado es la síntesis de materiales capaces de gelificar aceite en derrames de petróleo, los cuáles fueron sintetizados mediante CVD obteniéndose nanopartículas de sílice recubiertas de polidimetilsiloxano (PDMS) [39]. Estos compósitos de nanopartículas presentaron alta hidrofobicidad, estabilidad, y selectividad de gelificación de petróleo, siendo capaz de gelificar 15 veces la capacidad de las nanopartículas de sílice sin recubrir. Estas características lo convierten en un agente gelificante para diferentes tipos de petróleo.

Por otra parte, el uso de absorbentes basados en productos naturales ha ido en aumento en los últimos años y se han realizado estudios de absorción de petróleo, agua, y pruebas de flotabilidad en absorbentes naturales [40]. Absorbentes como Nature Sorb (mezcla de turba de esfagno, carbón vegetal y aserrín) y Sphagnum Dill (turba rusa) presentaron alta capacidad de absorción y un largo período de flotabilidad en comparación con el aserrín. El uso de este tipo de absorbente natural remueve hasta 0.03 g de petróleo por litro de agua, además al ser un material natural su uso potencial como absorbente de petróleo es interesante. Fue realizado un tratamiento térmico (150–250 °C) en el aserrín para aumentar la absorción específica de derivados de petróleo de alta viscosidad. Aunque no es posible una extracción práctica y fácil del material absorbido, los absorbentes de petróleo pueden usarse como combustible quemándolos directamente después de la absorción de aceite.

## 2.1.2 Materiales de absorción reversibles

### 2.1.2.1 Zeolitas

Una alternativa a los absorbentes de carbono activado es el estudio de zeolitas hidrofóbicas, las cuáles han sido empleadas para la absorción de hidrocarburos de petróleo, metales pesados y compuestos de azufre o amoníaco [10,36]. Las zeolitas naturales son minerales microporosos de aluminosilicato de estructura 3D, las cuáles debido a sus características estructurales son ampliamente utilizados para eliminar impurezas del agua y aire [35]. Las zeolitas naturales y manufacturadas han sido probadas en aguas residuales donde éstas presentan mayor absorción de varios compuestos de amoníaco (84.4% de recuperación) que los carbones activados (15.6% de recuperación). La absorción selectiva de metales y amoníaco hace que la zeolita sea un absorbente potencial para el tratamiento de las aguas residuales, pero no para las aguas residuales de la refinería debido al alto contenido de derivados del petróleo.

En otro estudio [36], se sintetizaron organo-arcillas a partir de Na-montmorillonita Wyoming, octadeciltrimetilamonio de bromuro, dodecildimetilamonio de bromuro que presenten superficies hidrofóbicas en función del intercambio de iones. La capacidad de absorción de las organo-arcillas sintetizadas se probó usando tres tipos de aceite (diesel, aceite hidráulico, y aceite de motor). Se observó que al aumentar el contenido de hidrocarburo de cadena larga, la capacidad de absorción de la organo-arcilla tiende a incrementar. Las organo-arcillas con capacidades hidrofóbicas, alta absorción y retención pueden ser sintetizadas a través del control de las variables y sus combinaciones. Sin

embargo éstas presentan algunas desventajas que incluyen alto costo, baja biodegradabilidad y baja-reciclabilidad.

Por otro lado, la síntesis de nanoabsorbentes funcionalizados con residuos de la destilación del petróleo (residuo de vacío) y nanopartículas de alúmina tienen un gran potencial debido a su bajo costo y alta hidrofobicidad [41]. Estos materiales se probaron en diferentes condiciones donde se puede obtener una alta capacidad de absorción y retención de petróleo a pH neutro y una mezcla con residuo de vacío del 4%. La síntesis de este material tiene la ventaja económica del uso de un residuo industrial como precursor; sin embargo, su uso requiere condiciones específicas para obtener la máxima capacidad de absorción que restringe la adaptabilidad. En un trabajo similar [10], poliestireno expandido (EPS) y zeolita se utilizaron para sintetizar fibras mediante electrospinning como se muestra en la Figura 2 y 3. El material obtenido presentó un ángulo hidrofóbico de  $150.1^\circ$  indicando una superhidrofobicidad así como una alta capacidad de absorción de petróleo debido a la matriz porosa de la zeolita.

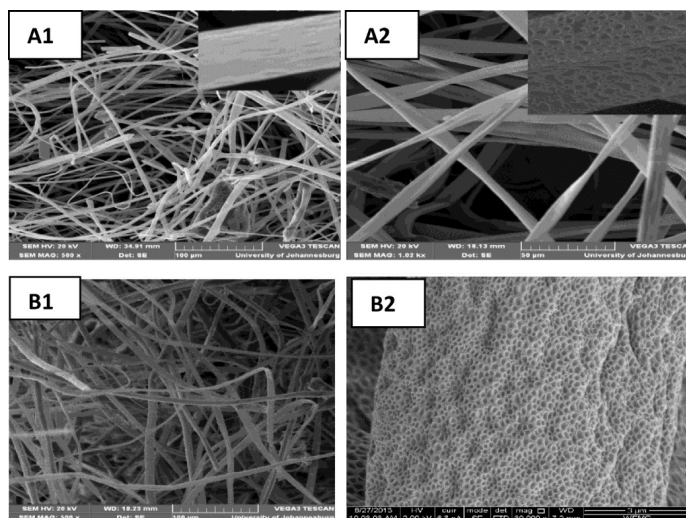


Figura 2. Morfología superficial con 20% EPS electrospin a: (A1) 11.5 kV 20% PS, (A2) 15 kV 20% PS; (B1) 20% PS/Zeolita aumento 500X; (B2) 50,000X. Reproducida con permiso de Elsevier de (Alayande *et al.* 2016).



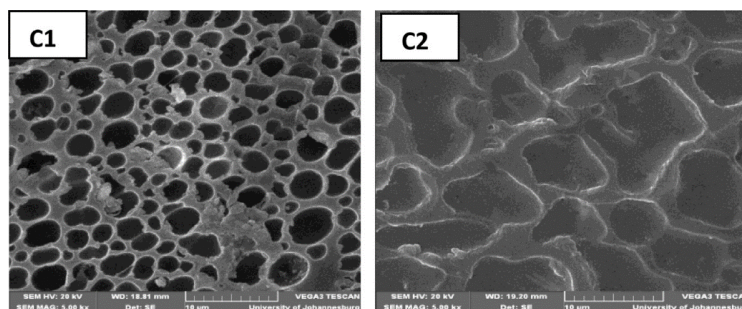


Figura 3. Morfología superficial de: (C1) película de EPS/zeolita; (C2) película de EPS. Reproducida con permiso de Elsevier de (Alayande *et al.* 2016).

En conclusión, las zeolitas presentan propiedades como la alta porosidad y área superficial que son claves en los procesos de recuperación del petróleo en agua. Sin embargo, otras propiedades como la hidrofobicidad, la capacidad de absorción y la retención de petróleo también son importantes para llevar a cabo la remoción de impurezas en aguas residuales, agua de mar u otros sistemas acuáticos.

#### 2.1.2.2 Aerogeles

El término "aerogel" es un material de gel, en el cual su componente líquido ha sido reemplazado por gas para dejar una micro o nanoestructura sólida intacta sin colapso de los poros, los aerogeles contienen ~ 99% de aire en su volumen [42]. Se conocen diferentes tipos de aerogeles, por ejemplo a base de sílice, [41,42], a base de celulosa [8], a base de arcilla [43], a base de carbono [37,42,44,45], etc. los métodos de síntesis para cada tipo de aerogel varían dependiendo de la aplicación final; sin embargo, el secado supercrítico o la liofilización son fundamentales para obtener aerogeles.

En el caso de la síntesis de aerogeles basados en sílice se lleva a cabo por métodos bien conocidos para materiales nanoporosos avanzados. Debido a sus propiedades como alta área superficial, hidrofobicidad y porosidad, se realizó un estudio de la absorción de tres

aceites (aceite vegetal, aceite de motor, y el petróleo crudo) [46]. Usando nanogeles Cabot (aerogeles basados en sílice) con diferentes tamaños de partículas, se observó una alta capacidad de adsorción de aceites. Su capacidad de absorción depende de la estabilidad de la mezcla de agua y aceite. En los casos en que la emulsión era estable, la capacidad de absorción del aerogel disminuyó 10 veces. Para evitar este problema, se empleó el uso de materiales sostenibles como plantas y algunos suelos como precursores de aerogel. Estos materiales presentan las ventajas de ser renovables, naturales y de bajo impacto ambiental. Por ejemplo, el aerogel de celulosa funcionalizado con un recubrimiento hidrofóbico ( $\text{TiO}_2$ ) y un proceso liofilización, produce aerogeles de nanocelulosa [8]. La estructura del aerogel es creado por las fibras conectadas de la nanocelulosa. La Figura 4 ilustra su morfología resultante con y sin el recubrimiento. El compuesto presentó una capacidad de absorción de 20 a 40 (g de petróleo/g de absorbente), reutilizable hasta 10 veces ya que su capacidad de absorción no varía significativamente. Posterior a la absorción de petróleo, solamente se requiere un lavado con disolvente para reutilizarse como absorbente o se puede incinerar para usarlo como combustible.

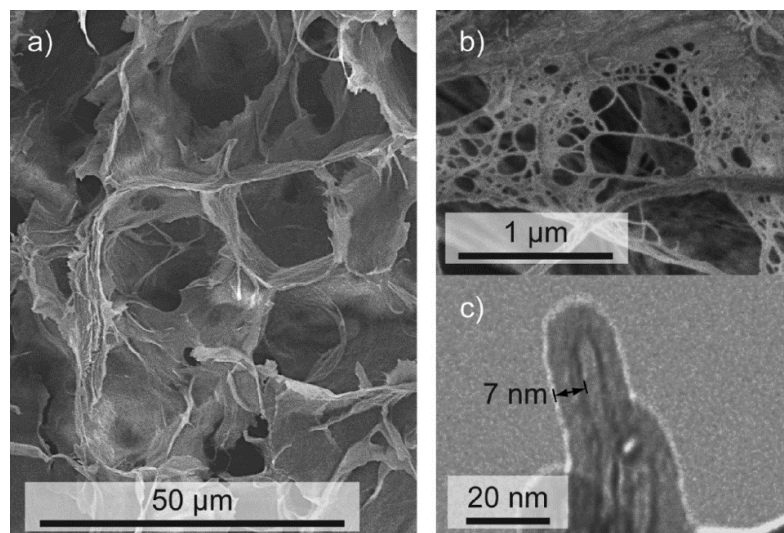


Figura 4. Estructura microscópica del aerogel de nanocelulosa. Micrografía de SEM (a) aerogel de nanocelulosa liofilizado y (b) magnificación de una hoja. (c) micrografía de TEM de una fibra de nanocelulosa con recubrimiento uniforme de 7 nm de  $\text{TiO}_2$ . Reproducido con permiso de ACS de (Korhonen *et al.* 2011).

Así también, el uso de aerogeles basados en carbono es más frecuente. En particular, la "síntesis verde" ha llamado la atención hoy en día. El desarrollo de estos nanomateriales que no solo logran la aplicación final; pero también, su síntesis con productos químicos de baja toxicidad y la reducción del número de pasos del proceso son importantes. La síntesis de aerogel de grafeno-nanotubos de carbono ha sido reportado por técnicas más verdes, donde se realizó la interacción de los nanotubos carbono y el óxido de grafeno en un proceso de un solo paso [45]. En la Figura 5 se representa un diagrama esquemático del procedimiento de síntesis. Los nanotubos de carbono proporcionan la propiedad hidrofóbica y porosa al producto promoviendo la absorción del petróleo. El método de síntesis utilizado es económicamente atractivo y simple para la producción escalable. En la Figura 6 se muestra un posible proceso de absorción para implementar en gran escala.

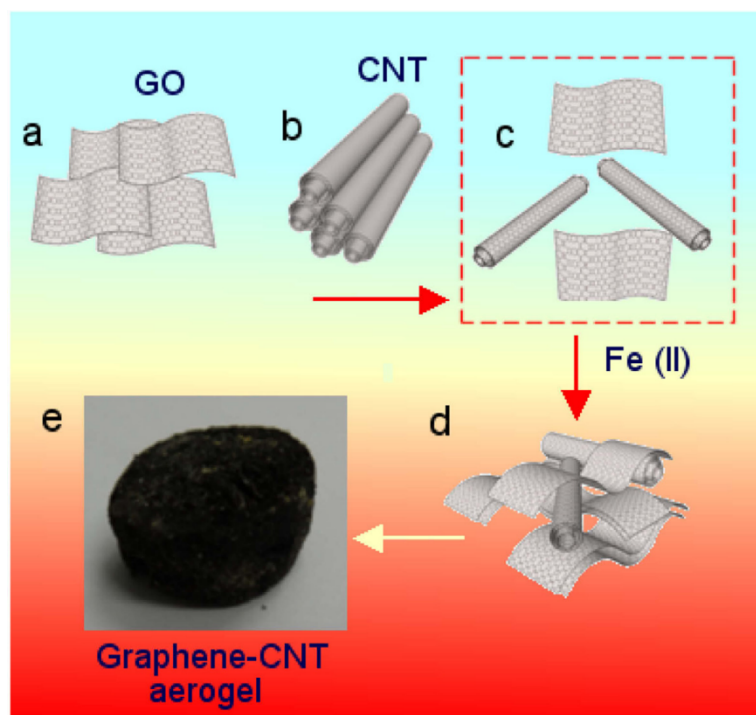


Figura 5. Diagrama esquemático de la síntesis de aerogels de grafeno-NTC: (a) láminas de óxido de grafeno, (b) NTC, (c) mezcla de óxido de grafeno y NTC (d) hidrogel de óxido de grafeno y NTC, y (e) la formación del aerogel de grafeno-NTC por liofilización del hidrogel. Reproducido con permiso de Elsevier (Kabiri *et al.* 2014).

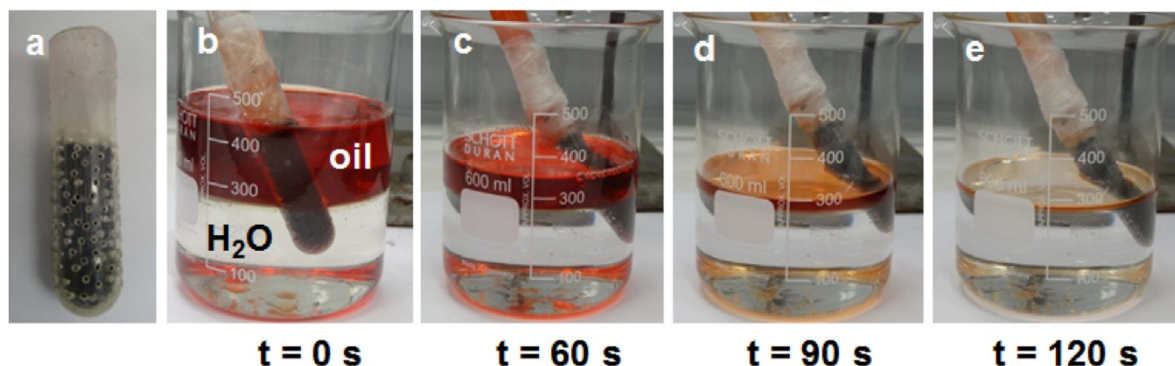


Figura 6. Fotografías digitales de (a) el tubo de plástico empacado con el aerogel de grafeno-NTC y (b–e) el progreso de la adsorción continua y la remoción de gasolina del agua en un sistema no turbulento. Reproducido con permiso de Elsevier (Kabiri *et al.* 2014).

Los aerogeles basados en arcillas combinan la hidrofobicidad de las órgano-arcillas con la gran porosidad de los aerogeles convirtiéndolos así en un candidato interesante para la contención de derrames de petróleo. Cantidades variables de montmorillonita, dodecil sulfato sódico, y alcohol de polivinilo, fueron probados para sintetizar aerogeles a base de

arcilla (Figura 7) [43]. La capacidad de absorción determinada en las condiciones óptimas fue de 23.6 g/g para el dodecano y 25.8 g/g para el aceite de motor. El proceso de absorción de dodecano en agua con el aerogel sintetizado se muestra en la Figura 8. El porcentaje de recuperación del aceite absorbido fue estimado por la liberación natural del absorbente (de 1.06% a 14.9 %). Seguido de una centrifugación del absorbente (de 42.3% a 66,0%). Este estudio reveló la alta capacidad de absorción, la hidrofobicidad (116°), y el posible reciclado del aerogel en las condiciones óptimas de síntesis.

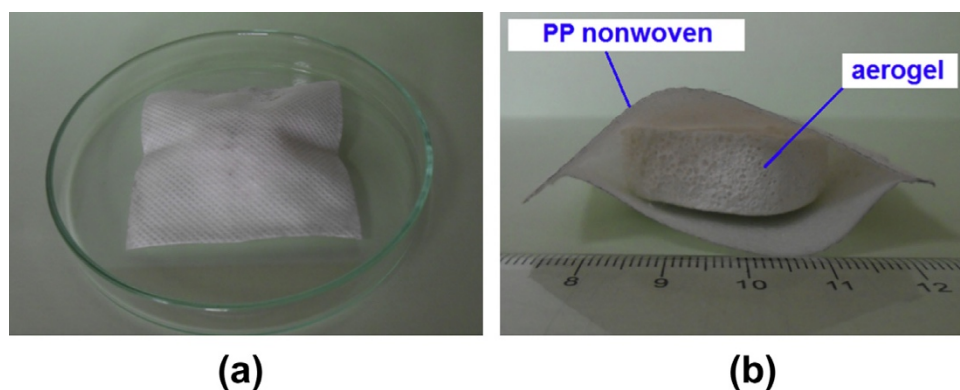


Figura 7. Absorbente tipo almohadilla (P-M17) formado de un aerogel de arcilla-polimero (M-17) rodeado de polipropileno (PP) hidrofóbico y tela no tejida como barrera contenedora. (a) Vista superior. (b) Vista de corte transversal. Reproducido con permiso de Elsevier (Rotaru *et al.* 2014).

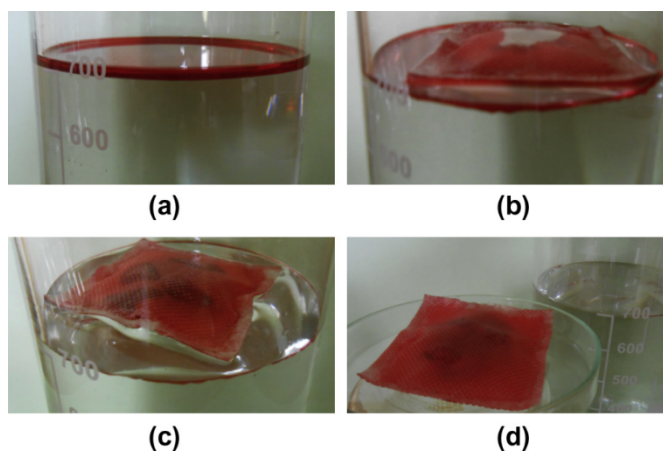


Figura 8. Fotografías mostrando la aplicación del absorbente tipo almohadilla (P-M17) para la limpieza de derrames de aceite. (a) Dodecano con pigmento Sudan IV derramado sobre la superficie del agua (capa de aceite de f 2.5 mm). (b) Adición del absorbent tipo almohadilla P-M17 y la absorción del dodecano después de 10 s de tiempo de contacto. (c) Absorción de dodecano después de 15 min de tiempo de contacto. (d) Después de la separación. Reproducida con permiso de Elsevier (Rotaru *et al.* 2014).

### *2.1.2.3 Polímeros*

Los absorbentes poliméricos tales como poliuretano, polipropileno, polietileno y polímeros reticulados son los más comunes para ser utilizados como absorbentes para derrames de petróleo. Debido a su alta porosidad, capacidad absorbente e hidrofobicidad, estos polímeros se han usado ampliamente para la absorción de compuestos orgánicos. Por lo tanto, las innovaciones en esta área se han vuelto imperativas. La creación de nuevos sistemas poliméricos como absorbentes en base a polímeros [6,47–51], absorbentes poliméricos [12,52,53] y recubrimientos poliméricos de diferentes materiales [54,55] han sido reportados. Por lo tanto, un proceso común y adecuado fue la creación de un absorbente en base de nanotubos de carbono y poliuretano [34]. Este absorbente ha presentado una superhidrofobicidad y una capacidad de absorción alta (34.9 veces su propio peso). El método de síntesis consiste en la oxidación de auto-polimerización de la dopamina seguido de una reacción con octadecilamina. La resistencia mecánica del absorbente mejoró mediante la deposición de nanotubos de carbono en el esqueleto de la esponja. La capacidad de reciclado del absorbente fue de 150 veces sin perder su alta capacidad de absorción.

Además, los usos de los materiales recubiertos con polímero son muy comunes, en particular los que tienen propiedades magnéticas. Por lo tanto, la síntesis de dos etapas de nanopartículas magnéticas ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) revestido con poliestireno se llevó a cabo y los productos obtenidos fueron evaluados como absorbentes de petróleo [55]. Las nanopartículas huecas de magnetita y las nanopartículas de magnetita recubiertas de poliestireno se muestran en las Figuras 9 y 10, respectivamente; el uso de este polímero en las nanopartículas magnéticas propicia hidrofobicidad que mejora la absorción de

petróleo del compuesto. Las propiedades magnéticas de las nanopartículas recubiertas se usaron para remover petróleo del agua usando un imán (Figura 11). Debido a su hidrofobicidad, este nanocompósito presentó una absorción selectiva exclusivamente para el petróleo. Se demostró que la capacidad de absorción de las nanopartículas recubiertas era 3 veces mayor que su propio peso. Por otra parte, el petróleo pudo ser retirado del nanocompósito mediante la implementación de un tratamiento simple sin afectar a sus posteriores aplicaciones.

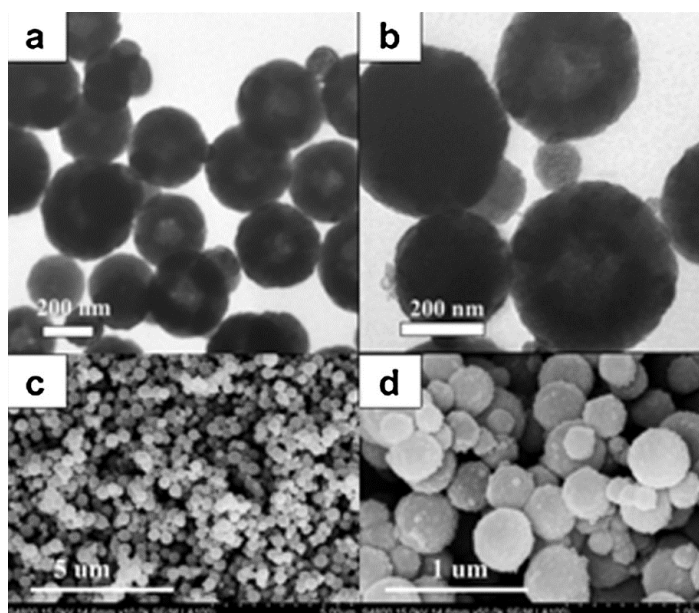


Figura 9. Imágenes de TEM (a y b) y SEM (c y d) de las nanopartículas huecas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Reproducida con permiso de Elsevier (Chen *et al.* 2013).



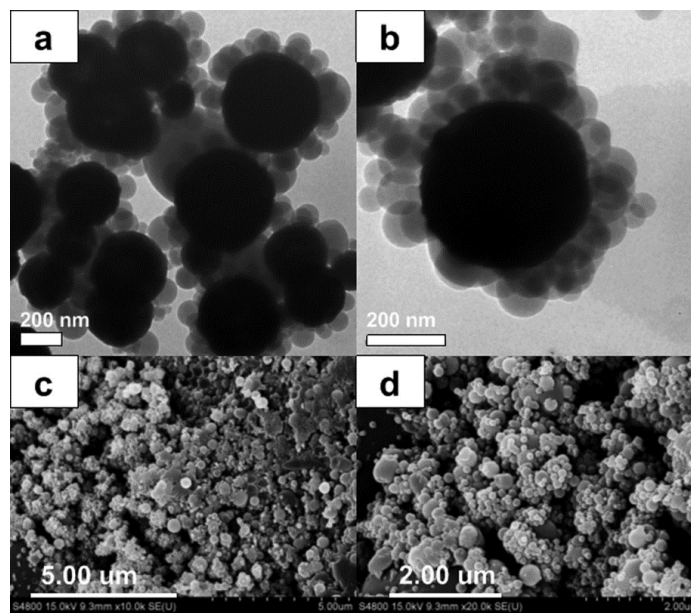


Figura 10. Imágenes de TEM (a y b) y SEM (c y d) de los nanocompuestos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PS}$ . Reproducida con permiso de Elsevier (Chen *et al.* 2013).

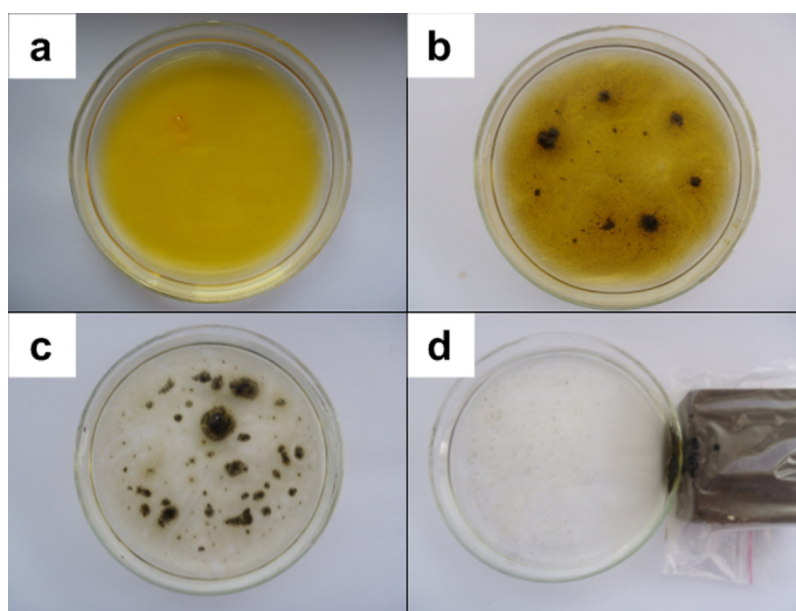


Figura 11. Fotografías de la remoción de aceite lubricante de la superficie del agua con el nanocompuesto de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PS}$  bajo un campo magnético. El aceite lubricante fue marcado con colorante Sudan I para su resaltamiento. Reproducido con permiso de Elsevier (Chen *et al.* 2013).

La polimerización de polidimetilsiloxano (PDMS) se obtuvo mediante azúcar para obtener un material poroso que puede absorber grandes cantidades de petróleo en menos tiempo



[12]. Esta síntesis implica PDMS, p-xileno, y azúcar (azúcar granulada, AG; azúcar finamente granulada, AFG, el azúcar suave, AS). Se obtuvo un esqueleto poroso (Figura 12) mientras que la capacidad de absorción, la hidrofobicidad, y la reciclabilidad de los materiales fueron evaluados. El absorbente presentó capacidad de absorción en el intervalo de 4 a 34 g/g dependiendo del petróleo y disolvente orgánico utilizado. El proceso de reciclado mostró una capacidad de reciclaje de 20 veces perdiendo sólo un poco de su capacidad de absorción inicial. Por lo que este método de síntesis podría utilizarse para diseñar nuevos absorbentes poliméricos.

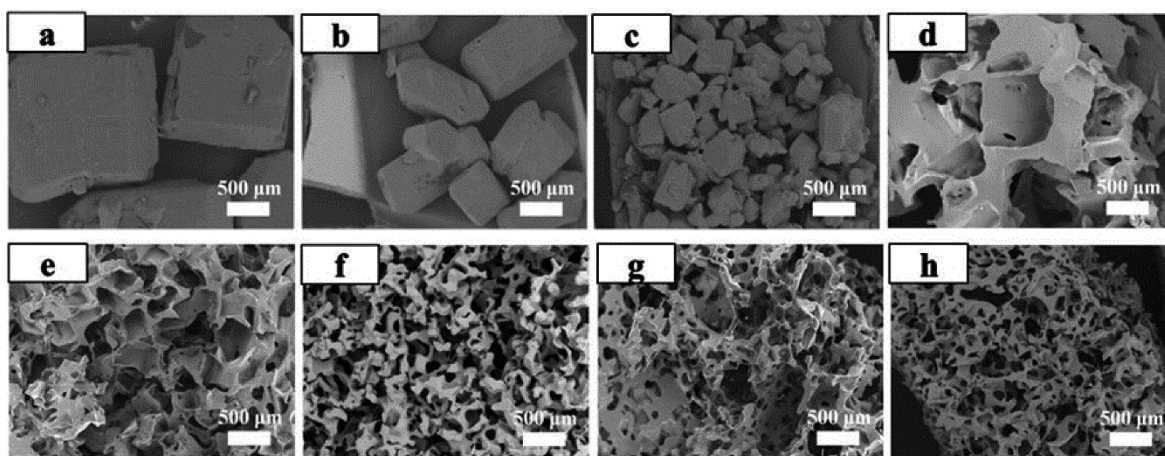


Figura 12. Imágenes de SEM de las partículas de azúcar y los absorbentes de aceite de PDMS. (a)–(c): AG, AFG, and AS, respectivamente. (d)–(h): Absorbentes en base a PDMS preparados con AG; AFG; AS, una mezcla de AG y AS, una mezcla de AFG y AS, respectivamente. Reproducida con permiso de ACS (Zhang *et al.* 2013).

#### 2.1.2.4 Absorbentes naturales y en base a sustratos naturales

El estudio de las propiedades hidrófobas, la capacidad de absorción, y la flotabilidad en los absorbentes ha ido aumentando con el tiempo, ya que estas propiedades son características clave en el tratamiento de derrames de petróleo. Los materiales absorbentes más comunes se basan en polímeros que son derivados del petróleo. El objetivo de estas

innovaciones es producir absorbentes basados en productos naturales, económicos y disponibles comercialmente. Esta área puede ser dividida en dos grandes grupos, absorbentes naturales [11,20,40,54–61] y absorbentes en base a sustratos naturales [17–19,21,62–67]. Los absorbentes naturales son aquellos que se pueden obtener en la naturaleza y se usan sin modificar sus propiedades de hidrofobicidad, capacidad de absorción, flotabilidad, etc. Estos materiales se utilizan comúnmente después de un proceso de secado para eliminar el agua adsorbida en la estructura del material. Algunos trabajos sobre el uso de absorbentes naturales se describen en la Tabla 1.

Tabla 1. Absorbentes naturales.

Material	Descripción	Referencia
Cáscara de huevo	El uso de cáscara de huevo seca como un bioabsorbente de petróleo en agua es capaz de realizar una remoción del 100% de petróleo del agua en una concentración de 194 mg/L.	Muhammad <i>et al.</i> 2012
Sepiolita, talco, montmorillonita	Las propiedades de absorción de talco, montmorillonita y sepiolita fueron estudiadas, demostrando que la sepiolita tiene la mayor capacidad de remoción (100%) y el talco la mayor capacidad de adsorción de 13.5 mg de petróleo/m <sup>2</sup> .	Zadaka-Amir <i>et al.</i> 2013
<i>Luffa</i>	Los estudios de la capacidad de adsorción de luffa con diferentes aceites demostraron que la luffa es capaz de eliminar el 85% del aceite del agua y puede reciclarse.	Abdelwahab 2014
<i>Azolla folliculoid</i>	Se usó azolla seca como absorbente para eliminar el petróleo en agua. La azolla alcanzó una capacidad de absorción de 5.3 g de petróleo crudo/g de azolla seca, donde las condiciones óptimas de absorción fueron 25 °C a pH 9.	Sayyad Amin <i>et al.</i> 2015
Cabello humano	Estudio del cabello humano como absorbente de petróleo utilizando 3 tipos de cabello (africano, asiático y europeo). La capacidad de absorción fue de 3 a 9 veces su propio peso. El cabello africano presentó la mayor capacidad de absorción con 9.3 g de petróleo/g de pelo.	Ifelebuegu <i>et al.</i> 2015

Los absorbentes de base natural son absorbentes naturales con una superficie modificada usando diferentes tipos de materiales o un cambio en la composición química de su superficie para obtener una mayor hidrofobicidad y capacidad de absorción de petróleo.

La modificación de estos materiales se puede llevar a cabo mediante métodos tales como CVD, recubrimiento por inmersión, pirólisis, etc. En la Tabla 2 se presentan algunos trabajos en este campo.

Tabla 2. Cómpositos en base a sustratos naturales.

Compósito	Descripción	Referencia
Compósito de Vermiculita exfoliada (EV)/NTC	Un compuesto hecho de vermiculita exfoliada a base de crecimiento de nanotubos de carbono en la superficie por CVD presentó una capacidad de absorción de 26.7 g/g para diesel con un contenido de NTC del 91% en la superficie.	Zhao <i>et al.</i> 2011
Aerogel de nanocelulosa con recubrimiento de TiO <sub>2</sub>	Los aerogeles de nanocelulosa porosa se sintetizaron por liofilización y se recubrieron con TiO <sub>2</sub> , lo que los hizo hidrofóbicos. Este material presentó una capacidad de absorción de 20-40% en peso/peso dependiendo del disolvente utilizado.	Korhonen <i>et al.</i> 2011
Cáscara de arroz	La pirólisis de cáscaras de arroz fue realizada en un rango de temperatura de 250-700 °C. La capacidad de absorción fue de 10 g de petróleo crudo por gramo de absorbente. La influencia de una estructura porosa formada durante una pirólisis fue la principal atribución para la capacidad de absorción.	Uzunov <i>et al.</i> 2012
Fibras de carbono	La pirólisis de las fibras de algodón se realizó para crear fibras de carbono huecas y se usaron como absorbentes. Las fibras de algodón carbonizadas alcanzan una capacidad de absorción de 32 a 77 veces su propio peso.	Wang <i>et al.</i> 2013
Aserrín superhidrofóbico	Se realizó una deposición de partículas de sílice modificadas con octadeciltriclorosilano en aserrín obteniendo un compuesto superhidrofóbico (153 °) con una capacidad de absorción de 17.5 g/g para diésel.	Zang <i>et al.</i> 2015
Compósito de aerogel de celulosa	El aerogel de celulosa recubierto con metiltrimetoxisilano por CVD tuvo una capacidad de absorción de 95 g/g. La concentración, la relación de celulosa/kimeno, la temperatura y el pH fueron los parámetros estudiados para lograr la máxima capacidad de absorción.	Feng <i>et al.</i> 2015
Aerogel de fibras de carbono	La pirólisis de la suspensión de celulosa liofilizada se realizó para producir un aerogel de fibra de carbono capaz de absorber 129 veces su propio peso y el material resultante presentó reciclabilidad.	Yang <i>et al.</i> 2015a
Fibras superhidrofóbicas	El recubrimiento de las nanopartículas de SiO <sub>2</sub> con polidimetilsiloxano mediante la técnica de inmersión y su deposición en la superficie de las fibras de algodón presentó superhidrofobicidad y una capacidad de absorción de petróleo de 20 a 40 veces su propio peso.	Lee <i>et al.</i> 2016

Distintos materiales se han utilizado para la absorción de aceite y/o petróleo con diferentes propiedades que los hacen adecuados para ciertas condiciones o residuos de aceite debido a sus propiedades tales como gran área superficial, porosidad e hidrofobicidad. En los últimos años, la búsqueda de materiales ecológicos y de bajo costo promueve la investigación de métodos de síntesis con bajo impacto ambiental, algunos investigadores han propuesto el uso de materiales naturales tales como plantas y arcillas para el desarrollo de nuevos absorbentes con propiedades de absorción de petróleo reversible. Los tratamientos adicionales pueden mejorar su hidrofobicidad, lo que lleva a desarrollar absorbentes de bajo costo que poseen una gran capacidad de absorción y reutilización. El uso de CVD y la deposición de capas delgadas de nanopartículas hidrofóbicas por inmersión en la superficie interna de estos materiales son útiles para su conversión de materiales hidrofílicos a hidrofóbicos, así como la capacidad de absorción de petróleo del material.

A pesar de que se ha habido un gran desarrollo en este campo, muchos materiales no son aplicables en tecnologías reales debido a la limitada producción en masa y el precio. Sin embargo, hay algunos materiales que tienen posibilidades de ampliación y comercialización como son las plantas con estructuras naturalmente porosas y una gran área superficial, son una fuente prometedora para crear nuevos absorbentes reversibles basados en materiales naturales utilizando CVD o métodos de recubrimiento por inmersión, entre otros.

## **2.2 Aportación científica**

Una serie de compósitos hidrofóbicos de distinta naturaleza de sustrato natural, NTC, PS/SiO<sub>2</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para su potencial uso como absorbente de petróleo en mezclas de petróleo/agua.

## **2.3 Hipótesis**

Los compósitos hidrofóbicos en base a sustratos naturales, NTC, PS/ SiO<sub>2</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> presentan una relación costo beneficio inferior a 0.15 USD/kg de petróleo.

## **2.4 Objetivo general**

Desarrollar y caracterizar compósitos hidrofóbicos asequibles en base a sustratos naturales, deposición de NTC, PS/ SiO<sub>2</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para su potencial aplicación en la recuperación de petróleo en derrames sobre agua.

## **2.5 Objetivos específicos**

1. Liofilizar sustratos naturales (nopal, sábila, agar).
2. Caracterizar los sustratos liofilizados mediante SEM.
3. Sintetizar nanopartículas de magnetita mediante coprecipitación asistida con ultrasonido.
4. Caracterización de nanopartículas de magnetita mediante las técnicas de DRX, SEM.
5. Sintetizar SiO<sub>2</sub> mediante método sol-gel.

6. Caracterización del SiO<sub>2</sub> mediante las técnicas de DRX.
7. Sintetizar NTC mediante la técnica de rocío pirolítico.
8. Caracterizar los NTC mediante las técnicas de SEM, Espectroscopía Raman.
9. Desarrollar los compósitos de distinta naturaleza de sustrato natural/material hidrofóbico mediante la técnica de inmersión.
10. Caracterizar el compósito mediante las técnicas de SEM.
11. Determinar capacidad de absorción de sustratos liofilizados y los compósitos hidrofóbicos.

## Materiales y métodos

### 3.1 Liofilización de sustratos naturales

Con el fin de conservar la estructura tridimensional de los sustratos naturales así como incrementar su volumen interno se realizó un proceso de liofilización. Los sustratos naturales, sábila (*Aloe vera*) y nopal (*Opuntia ficus-indica*) fueron obtenidos en Cerralvo, Nuevo León en México. Mientras que el agar (*Gelidium*) fue adquirido de Fisher Scientific.

Previo al proceso de liofilización, los sustratos naturales fueron cortados, lavados con agua para remover la material orgánica y secados. La liofilización fue llevada a cabo en un equipo LABCONCO, FreeZone 4.5 Liter Benchtop Freeze Dry Systems, a  $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 0.5 mTorr por 24 h. Las muestras fueron guardadas en condiciones anhidras hasta realizarse el proceso de hidrofobización así como los experimentos de capacidad de absorción.

### 3.3 Síntesis de magnetita

Los reactivos utilizados para la síntesis de magnetita fueron los siguientes, sulfato de hierro(II) ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 99\%$ ), sulfato de hierro (III) ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 97%), hidróxido de sodio (NaOH,  $>98\%$ ), agua, etanol absoluto y acetona ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , 99%). Los reactivos fueron utilizados sin purificación previa. Los residuos y solventes generados de la síntesis fueron dispuestos en el contenedor A y C, respectivamente, de acuerdo al sistema de almacenaje de residuos peligrosos vigente de la FCQ.

La obtención de nanopartículas de magnetita se llevó a cabo utilizando la metodología propuesta por *Shen et al.* [68]. Se prepararon soluciones acuosas de 0.1 M de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

y 0.1 M  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y se ajustó el pH de la solución con NaOH hasta un valor de 12. La mezcla de reacción fue colocada bajo agitación asistida por ultrasonido en intervalos de tiempo de 30 y 60 min. La magnetita obtenida fue lavada con etanol y acetona, y secada a 50 °C por 1 h.

### 3.3 Síntesis de $\text{SiO}_2$

Como propuesta para la síntesis de  $\text{SiO}_2$  se utilizó la metodología establecida por Garza-Méndez *et al.* [69] mediante la técnica sol-gel. Los reactivos utilizados fueron tetraetilortosilicato (TEOS, 99%), etanol absoluto, hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 28%) y agua desionizada. Todos los reactivos fueron utilizados sin ningún proceso de purificación previo. Los residuos generados del procedimiento descrito se almacenaron en el contenedor C, de acuerdo al sistema de almacenaje de residuos peligrosos vigente de la FCQ.

Para la síntesis se partió de una mezcla de agua destilada y etanol absoluto en relación 1:1 a la que se añadió gota a gota TEOS y se mantuvo bajo agitación magnética durante 4 h. Posteriormente para promover el proceso de gelificación se ajustó el pH hasta un valor de 14 con  $\text{NH}_4\text{OH}$  y se mantuvo en agitación durante 90 minutos. El proceso de envejecimiento del material se realizó a 60 °C durante 24 h. El  $\text{SiO}_2$  obtenido se molió utilizando un mortero y fue calcinado a 200 °C durante 1 h.

### 3.4 Síntesis de nanotubos de carbono

La síntesis utilizado fue basada en la metodología de Vilatela *et al.* [70]. Los reactivos utilizados fueron ferroceno ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , >98%) y etanol absoluto. Todos los reactivos se



utilizaron sin alguna purificación. Debido a la presencia de solventes, los residuos generados del procedimiento descrito se almacenaron en el contenedor C: solventes orgánicos no halogenados, de acuerdo al sistema de almacenaje de residuos peligrosos vigente de la FCQ.

Los nanotubos de carbono (NTC) fueron sintetizados mediante la técnica de rocío pirolítico. Se preparó una solución de ferroceno 50 mM en etanol. La mezcla se colocó en nebulizador, utilizando como gas acarreador  $N_2$  con un flujo de 0.5 mL/min. El flujo es rociado en un horno tubular a una temperatura de 1000°C durante un periodo de 30 min. Los NTC son retirados de la superficie del tubo de cuarzo y guardados para su posterior uso. En la Figura 13 se muestra el esquema correspondiente para la síntesis de NTC.

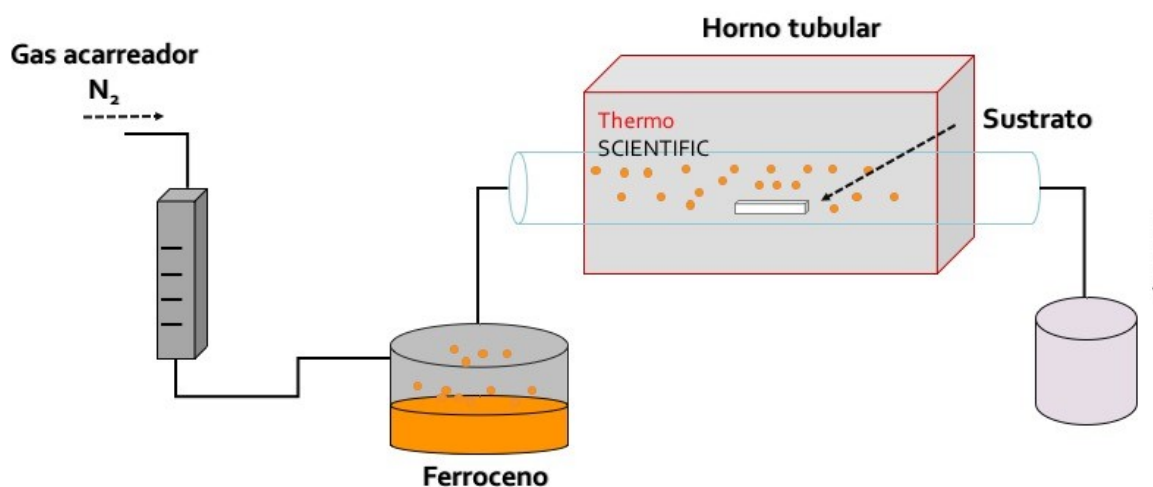


Figura 13. Esquema de síntesis de NTC.

### 3.5 Obtención de compósitos

Con el fin de evaluar las propiedades estructurales en relación a su capacidad de absorción en sustratos naturales liofilizados e hidrofóbicos se realizaron distintos compósitos cuyas metodologías son descritas en esta sección.

### 3.5.1 Compósitos sustrato natural / poliestireno-SiO<sub>2</sub>

Para llevar a cabo la obtención de compósitos se utilizaron los siguientes materiales: sustratos naturales liofilizados (sección 3.1), SiO<sub>2</sub> sintetizado mediante la técnica sol-gel (sección 3.3), poliestireno expandido (PS, muestras recicladas) y tolueno (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>, 99.9%).

De manera previa al proceso de hidrofobización, se preparó una solución de poliestireno/tolueno al 1% p/v. Una cantidad estequiométrica de SiO<sub>2</sub> fue añadida a la mezcla de poliestireno. El proceso de hidrofobización se llevó a cabo mediante la inmersión de los sustratos naturales liofilizados a la mezcla de poliestireno-SiO<sub>2</sub>. Se añadió 0.1 g de muestra a la solución durante 5 s para posteriormente secar las muestras a 50 °C durante 10 minutos. Este proceso fue repetido dos veces más.

### 3.5.2 Compósitos sustrato natural / PS-SiO<sub>2</sub>-magnetita

Con el fin de generar una metodología de recuperación de los absorbentes se procedió al acoplamiento de estos con magnetita. Para esta metodología se utilizaron sustratos naturales liofilizados (sección 3.1), SiO<sub>2</sub> sintetizado mediante la técnica sol-gel (sección 3.3), magnetita (sección 3.3), poliestireno expandido (PS, muestras recicladas) y tolueno (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>, 99.9%).

Los sustratos liofilizados fueron colocados en una mezcla de magnetita en etanol al 3.3% y se mantuvo bajo agitación asistida por ultrasonido durante 30 min. Posteriormente, las muestras son llevadas a tratamiento térmico a 70 °C por 15 min. Se preparó una mezcla de poliestireno/tolueno al 1% p/v a la cual se añadieron los compósitos con magnetita y se mantuvo en agitación constante por 10 min. Posterior a ese tiempo, las muestras fueron secadas a 85 °C durante 1 h.

### 3.5.3 Compósitos sustrato natural / NTC

Otra de los materiales utilizados para la hidrofobización de los absorbentes naturales fueron los NTC. Para este procedimiento se utilizaron los siguientes materiales, sustratos naturales liofilizados (sección 3.1), nanotubos de carbono previamente obtenidos (sección 3.4), etanol absoluto y acetonitrilo ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\geq 99.9\%$ ).

El proceso de hidrofobización con nanotubos de carbono fue realizado mediante inmersión de los sustratos liofilizados en una dispersión de NTC en acetonitrilo (0.25 % p/v) durante 10 minutos y secados a 70 °C por 15 min. Una vez obtenidos los absorbentes son guardados para la medición de su capacidad de absorción.

### 3.5.4 Compósitos sustrato natural / NTC-magnetita

Para la recuperación de los absorbentes se generó un acoplamiento de los sustratos hidrofóbicos con NTC y magnetita. Para esta metodología se utilizaron sustratos naturales liofilizados (sección 3.1), magnetita (sección 3.3), nanotubos de carbono previamente obtenidos (sección 3.4), etanol absoluto, acetonitrilo ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\geq 99.9\%$ ), poliestireno expandido (PS, muestras recicladas) y tolueno ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ , 99.9%).

Los sustratos liofilizados fueron colocados en una mezcla de magnetita en etanol al 3.3% y se mantuvo bajo agitación asistida por ultrasonido durante 30 min. Posteriormente, las muestras son llevadas a tratamiento térmico a 70 °C por 15 min. Una dispersión de nanotubos de carbono en acetonitrilo al 0.25 % p/v fue depositada en los absorbentes mediante ultrasonido por 30 minutos. Posterior a ese tiempo, las muestras fueron secadas a 85 °C durante 1 h.

### 3.6 Pruebas de capacidad de absorción

Las pruebas de capacidad de absorción se llevaron a cabo mediante la simulación de un derrame de petróleo en agua de mar utilizando los siguientes materiales, sustratos liofilizados (sección 3.1), compósitos a base de sustratos naturales (sección 3.5), crudo de petróleo (Texas Oil), cloruro de sodio (NaCl, >98%) y agua desionizada. Los residuos y solventes generados de la síntesis fueron dispuestos en el contenedor A y C, respectivamente, de acuerdo al sistema de almacenaje de residuos peligrosos vigente de la FCQ.

Para realizar la simulación de derrame de petróleo en agua de mar, se preparó agua de mar sintética disolviendo 3.5 g de NaCl en 100 mL de agua desionizada. Se añadió una mezcla de agua de mar sintética en crudo de petróleo en una proporción de 1: 9 en un vaso de precipitados. La mezcla se agitó durante 1 minuto, después se añadió una cantidad previamente pesada de absorbente a la mezcla durante 1 minuto bajo agitación magnética. Posteriormente, el sustrato se retiró y se pesó para determinar mediante gravimetría la capacidad de absorción correspondiente.

### 3.7 Caracterización

**Microscopía electrónica de barrido (SEM):** se utilizó para obtener imágenes de los absorbentes naturales, materiales sintetizados así como de los compósitos obtenidos con el fin de observar la estructura propia de los sustratos naturales y sus cambios al ser sometidos al proceso de hidrofobización. Para su caracterización los sustratos naturales les fue depositada una capa de Au mediante un pulverizador iónico. Las mediciones fueron realizadas en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM6701F (LACMIMAV,

FCQ) y un microscopio electrónico de barrido JEOL/EO (CIMAV)

**Difracción de Rayos X (DRX):** esta técnica fue utilizada para determinar las estructuras cristalinas, parámetros de red e impurezas presentes en las muestras de SiO<sub>2</sub> y la magnetita. Las mediciones fueron obtenidas en un difractómetro de rayos X Brucker D2 Phaser (Laboratorio de Materiales II, FCQ).

**Espectroscopía RAMAN:** fue utilizada para proporcionar información sobre las propiedades vibracionales y electrónicas de los NTC así como de los defectos presentes en su estructura tubular. Las mediciones fueron realizadas en un Espectrómetro Raman DXR Raman Microscope Class I, ThermoFisher. (Laboratorio de Materiales II).

**Ángulo de contacto:** el propósito de esta medición fue determinar la propiedad superficial de los compósitos que cuantifica su naturaleza hidrofóbica. Para esta medición se tomaron fotografías del perfil de la muestra al colocar una gota de agua en el absorbente y cuantificar el ángulo creado entre la gota y la superficie adyacente del sustrato (Laboratorio de Materiales I, FCQ).

**Capacidad de absorción:** el propósito de ésta medición es obtener la capacidad máxima de absorción de petróleo de los sustratos liofilizados y de los compósitos hidrofóbicos con el fin de observar su comportamiento en sistemas de petróleo/agua. Se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Capacidad de absorción} = W_0 - W_f$$

donde  $W_0$  corresponde al peso del adsorbente sin humedad mientras que  $W_f$  corresponde al peso del adsorbente después del proceso de remoción de petróleo.

## Resultados y discusión

### 4.1 Sustratos liofilizados

La liofilización de los sustratos es importante ya que nos permitirá obtener una estructura similar a la de un aerogel el cual tiene altas capacidades de absorción. En la Figura 14 a) se pueden observar los sustratos previos a la liofilización, tanto el agar (inferior) como la sábila (superior izquierda) tienen un apariencia de geles translúcidos, ya que la mayoría de su composición es agua. En la Figura 14 b) se presentan los sustratos después de ser liofilizados. Podemos observar que no aparentan sufrir un cambio de estructura a simple vista, solo hay un cambio de coloración, esto es debido a la pérdida del agua de su estructura interna. Después de ser liofilizados podemos notar (agar) que se alcanza a observar una estructura parecida a la de una esponja, esto puede ser un rasgo importante a tomar para la absorción de petróleo.

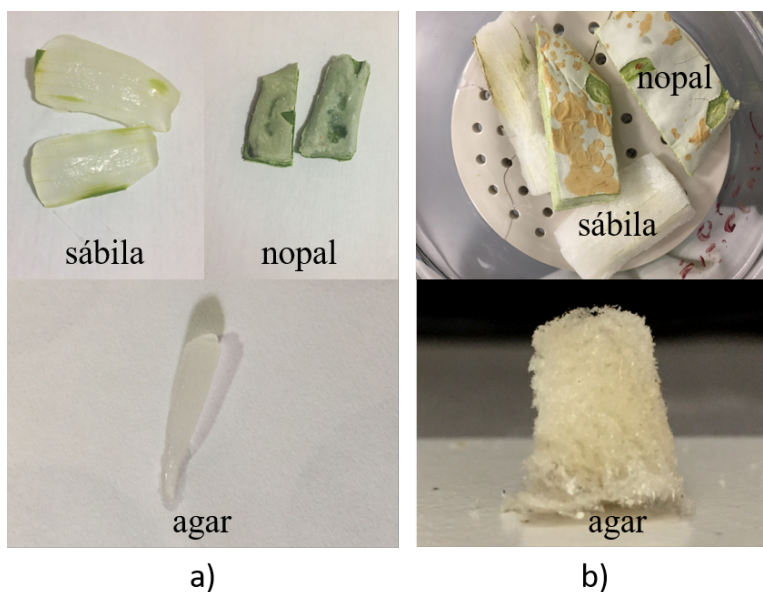


Figura 14. a) Sustratos previos a la liofilización b) Sustratos liofilizados.

La caracterización morfológica de los sustratos liofilizados es importante, ya que nos permitirá observar el arreglo tridimensional de su estructura. En la Figura 15 se presenta la micrografía de la sábila liofilizada, se puede observar que la morfología que presenta este sustrato consta de paredes laminares, las cuáles se cruzan entre sí formando un arreglo tridimensional, el cual se repite a lo largo del sustrato y genera poros en dónde el petróleo puede ser retenido.

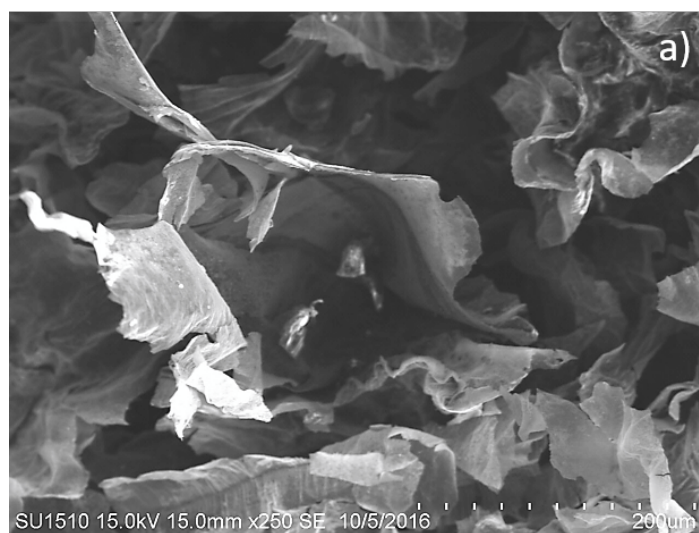


Figura 15. Imágenes de SEM de sábila liofilizada.

Para el nopal liofilizado, se puede observar que su estructura tridimensional de éste tiene una similitud a la de la sábila, ya que también consta de paredes laminares, como se puede observar en la Figura 16. Estas paredes laminares al igual que en la sábila se extienden a lo largo de todo el sustrato dándole así el soporte para mantener su forma y volumen, además de formar huecos y canales en los cuales puede absorberse el petróleo.

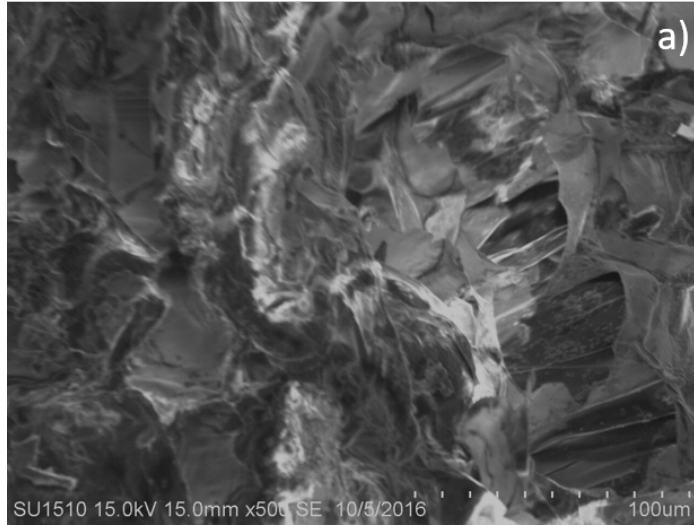


Figura 16. Imágenes de SEM de nopal liofilizado.

Por otra parte, el agar liofilizado, presenta una estructura tridimensional que consta de fibras entrecruzadas como se muestran en Figura 17, estas fibras tienen un espesor aproximado de 2  $\mu\text{m}$  a 5  $\mu\text{m}$ . El arreglo tridimensional formando por el entrecruzamiento de las fibras se repite a lo largo de todo el sustrato formando así poros, y huecos en dónde el petróleo puede absorberse lo cual es favorable para la aplicación posterior.

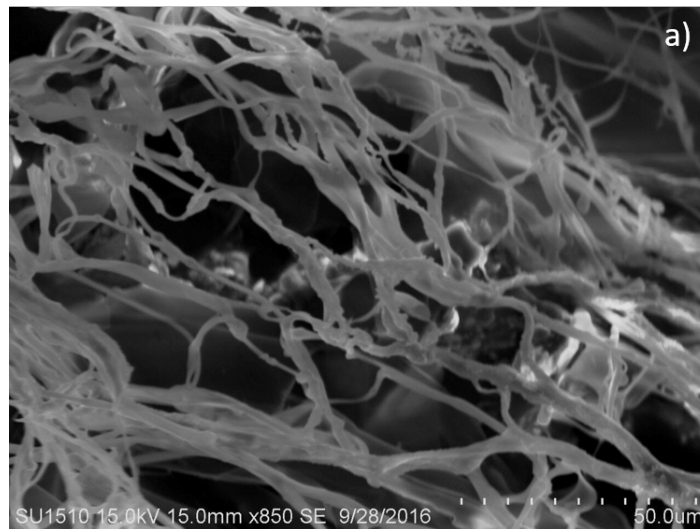


Figura 17. Imágenes de SEM del agar liofilizado.



Para los sustratos liofilizados se llevó a cabo la evaluación de su capacidad de absorción de petróleo. Ésta se realizó de acuerdo a lo indicado en la metodología para todos los sustratos con los que se trabajó. En la Figura 18 se presenta la gráfica que indica las capacidades de absorción de petróleo de los sustratos. El agar fue el que obtuvo la mayor capacidad de absorción, con un valor de 26 ( $\pm 1.01$ ) g de petróleo por g de sustrato, en segundo lugar quedó la sábila con una capacidad de absorción de 9 ( $\pm 0.57$ ) g de petróleo por g de sustrato, y por último el nopal con una capacidad de 3 ( $\pm 0.32$ ) g de petróleo por gramo de sustrato.

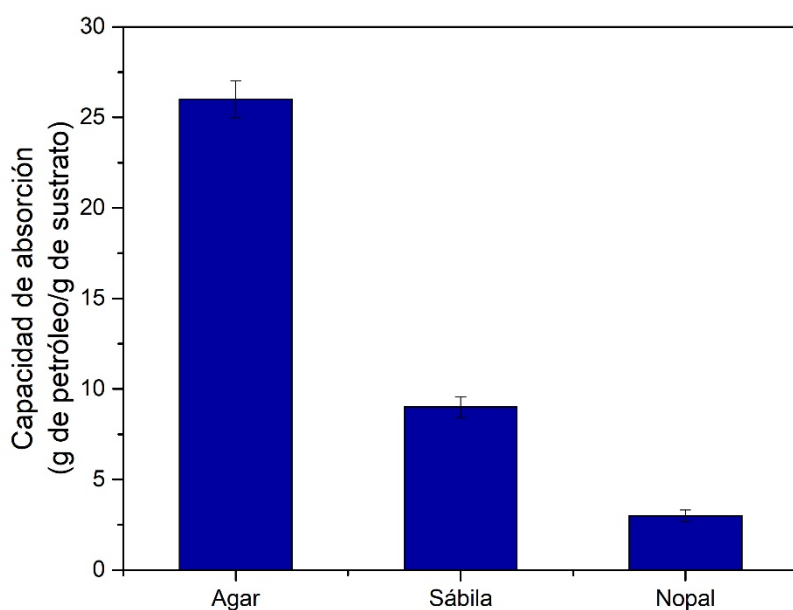


Figura 18. Capacidad de absorción de sustratos liofilizados.

La diferencia en la capacidad de absorción se puede atribuir a la estructura tridimensional que se forman en los sustratos, ya que la sábila y el nopal, al tener laminas que conforman

los los canales y huecos de sus estructura, pueden colapsar por la absorción de humedad en el ambiente o en el sistema y así ocurre la obstrucción de estos canales y huecos y no permite la absorción de petróleo.

## 4.2 Nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$

La nanopartículas de magnetita se sintetizaron en base a la metodología mencionada. Primero se realizaron las pruebas necesarias para obtener las condiciones óptimas para la síntesis. Para esto, se realizó la comparación de la base utilizada para alcalinizar el sistema de reacción, utilizando hidróxido de sodio e hidróxido de amonio. En la Figura 19 se muestran los difractogramas para cada una de las pruebas y así poder realizar una comparación de la magnetita sintetizada con ambas bases.

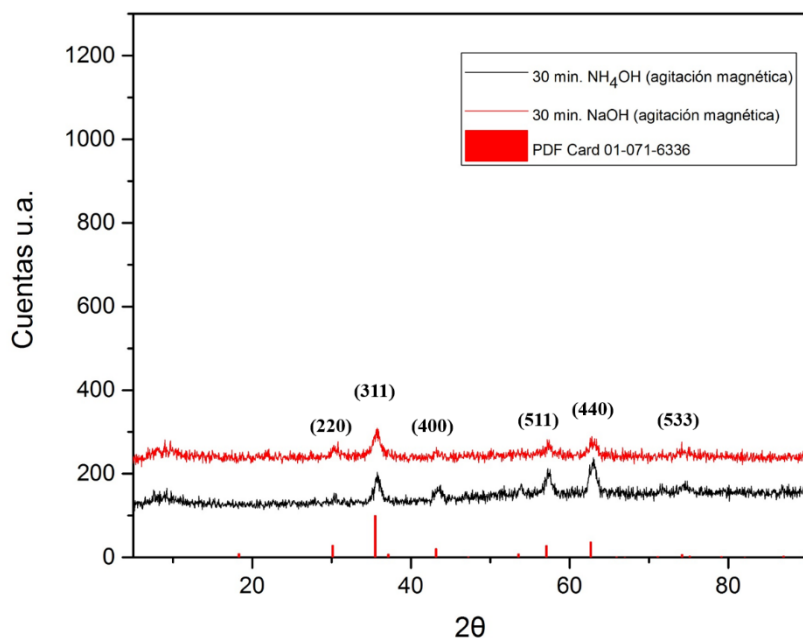


Figura 19. Difractogramas de la magnetita sintetizada con distintas bases.

El análisis por difracción de rayos-X corrobora la obtención del material. En ambos casos se obtuvo la magnetita con una baja cristalinidad, sin embargo si se presentan los planos característicos de la magnetita los cuales están indicados en el difractograma y corroborados con la tarjeta de datos de ICDD número 01-071-6336, obteniéndose así una fase cúbica con parámetros de red  $a=b=c=8.378\text{\AA}$  y  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ . Así también el análisis nos ayuda a observar que no hay diferencias significativas entre la síntesis con hidróxido de sodio o al utilizar hidróxido de amonio.

Al comprobar que la base para alcalinizar el sistema de reacción no tiene impacto en la estructura del material, se decidió continuar utilizando hidróxido de sodio, ya que el producto final es pensado para un escalamiento industrial, el hidróxido de sodio tiene un costo menor que el hidróxido de amonio. Aunque como trabajo futuro existe la posible realización de un escalamiento a nivel planta y el uso de hidróxido de amonio puede ser la opción principal ya que podría recuperarse y utilizarse de nuevo. Para esto se requeriría un análisis más detallado sobre el proceso, el consumo de energía y capacidades del sistema para lograr tener una conclusión concisa. En la Figura 20 se presentan los difractogramas de la síntesis de magnetita con hidróxido de sodio y la variable de la agitación, en donde se utilizó agitación magnética y agitación asistida con ultrasonido durante intervalos de tiempos iguales. Puede observarse una diferencia en la cristalinidad del material entre ambos métodos. Ésta diferencia se atribuye a que en la síntesis con agitación magnética se presenta un campo magnético en el sistema generado por el iman del agitador el cual interfiere en el crecimiento del cristal de la magnetita ya que al irse generando el material éste a la vez comienza a ser atraído hacia el imán y no permite una

interacción homogénea en el sistema. En cambio en el sistema de la agitación asistida con ultrasonido se obtiene un sistema homogéneo.

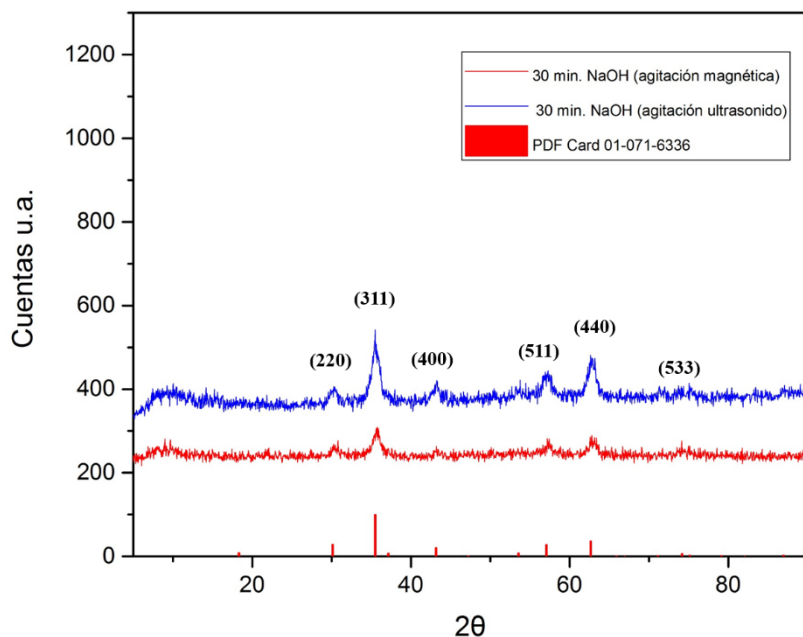


Figura 20. Difractogramas de la magnetita sintetizada utilizando agitación magnética y agitación asistida con ultrasonido.

Una vez confirmado el tipo de base a utilizar para alcalinizar y el método de agitación se procede a realizar la experimentación para determinar el mejor tiempo de reacción utilizando la agitación asistida con ultrasonido, hidróxido de sodio como base y variando el tiempo de reacción de 30 a 60 minutos.

En la Figura 21 se muestran los difractogramas para las condiciones mencionadas. Observando que a mayor tiempo de reacción el material presenta mayor cristlinidad

debido a que con el tiempo se favorece el crecimiento del cristal de la magnetita, comprobando así lo reportado en la literatura [68].

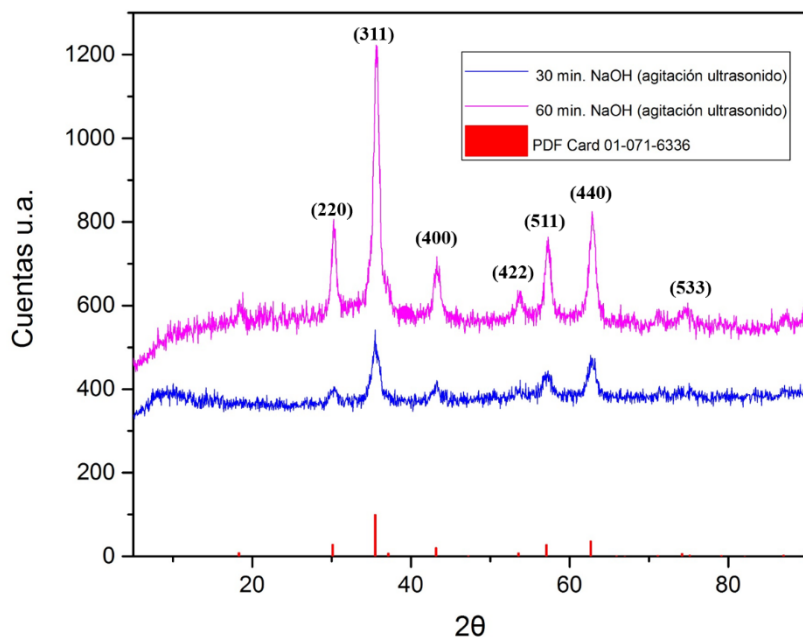


Figura 21. Difractogramas de la magnetita sintetizada a diferentes tiempos de agitación.

Analizando la comparación de la magnetita obtenida en las diferentes condiciones de reacción (Figura 22), se optó por utilizar una base de hidróxido de sodio combinado con la agitación asistida con ultrasonido y un tiempo de reacción de 60 minutos. Estos parámetros nos permiten obtener un material con estructura y cristalinidad deseadas para el uso del desarrollo de los compósitos hidrofóbicos capaces de absorber petróleo y ser recuperados al generar un campo magnético sobre ellos.

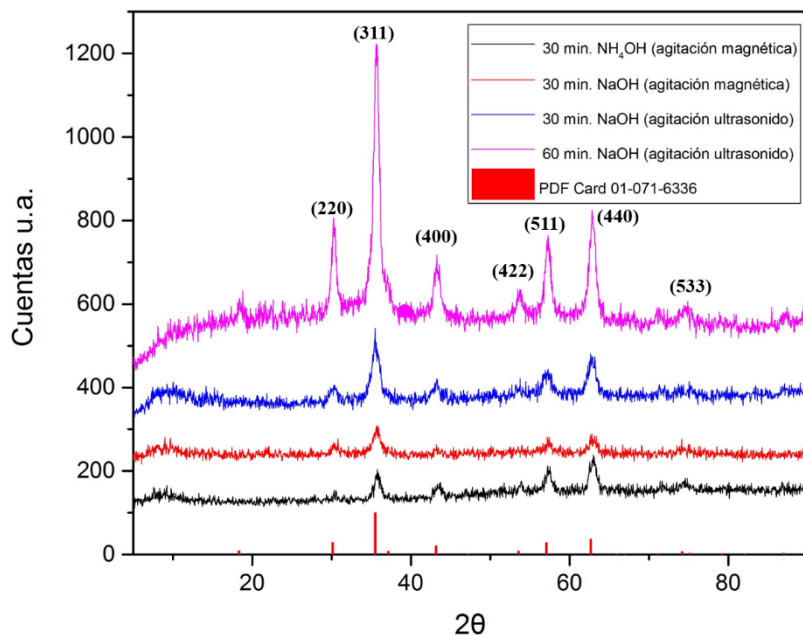


Figura 22. Comparativa de los difractogramas obtenidos en la síntesis de magnetita en las distintas condiciones realizadas.

Para la caracterización morfológica de la magnetita se realizaron las micrografías en SEM. En éstas (Figura 23) se puede observar que la magnetita tiende a formar aglomerados de partículas, las cuales al no contar con un equipo con mayor resolución no se puede observar su tamaño individual, sin embargo en la sección del análisis de morfología de los compósitos hidrofobizados con nanotubos de carbono (Figura 33), se pueden observar partículas de tamaño nanométrico que se encuentran adheridas a los nanotubos de carbono. Estas partículas tienen un tamaño de 10 a 20 nm. Sin embargo en la micrografía de la Figura 23 pueden observarse la formación de aglomerados con tamaños de 1  $\mu\text{m}$  a 20  $\mu\text{m}$ . Las partículas parecen tener una morfología esferoidal la cual esta reportada en la literatura [68] para las condiciones de síntesis que se utilizaron.



Figura 23. Imágenes de SEM de la magnetita sintetizada a 60 minutos con agitación asistida con ultrasonido e NaOH como base.

#### 4.3 SiO<sub>2</sub> por método sol-gel

La síntesis de SiO<sub>2</sub> se llevó a cabo como se menciona en la metodología. Este junto con una capa polimérica de poliestireno nos ayudara en la hidrofobización de los sustratos naturales. En la Figura 24 se muestra el difractograma en dónde se puede confirmar la obtención de sílice por el método sol-gel empleado, observando que se obtiene sílice amorfa al no presentar planos característicos de las diferentes estructuras del SiO<sub>2</sub>. El patrón de difracción mostrado en rojo está reportado como sílice amorfa en la base de datos del ICDD con el número de ficha 00-047-0715. La sílice aporta un carácter hidrofóbico al realizarse este tratamiento y permite la repulsión de agua.

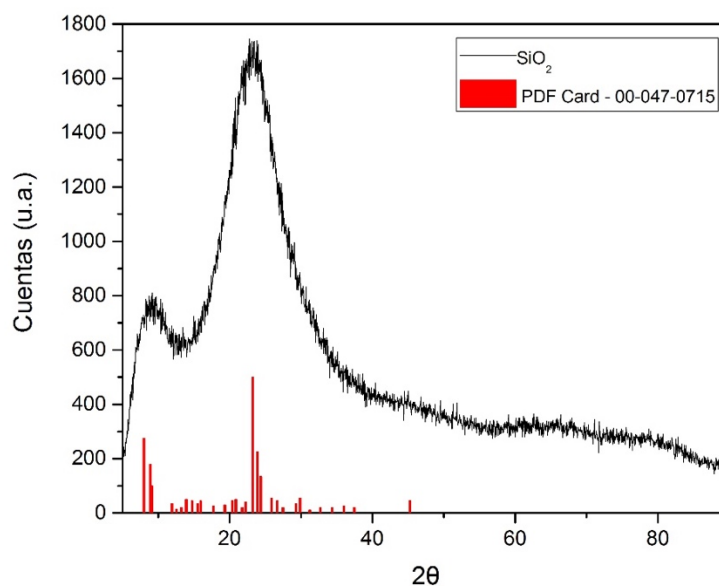


Figura 24. Difractograma del SiO<sub>2</sub> sintetizado vía sol-gel.

#### 4.4 Nanotubos de carbono.

Los NTC utilizados en éste proyecto fueron sintetizados por el método de rocío pirolítico como se detalla en la sección de metodología. Para confirmar la presencia de los nanotubos de carbono y evaluar su estructura, se realizó espectroscopia Raman a los nanotubos de carbono sintetizados y se compararon con el espectro Raman de nanotubos de carbono comerciales. En la Figura 25 se muestra el espectro Raman de los nanotubos de carbono sintetizados en las condiciones antes mencionadas con un tiempo de reacción de 30 minutos.



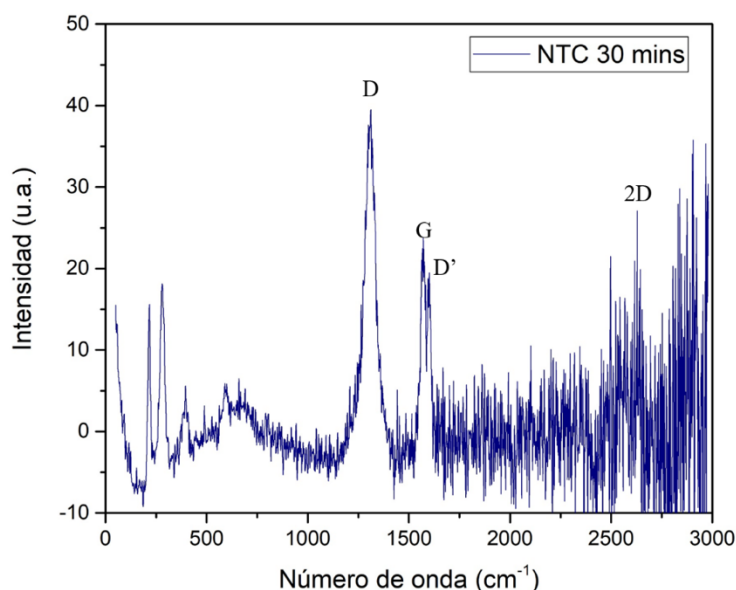


Figura 25. Espectro Raman de los NTC sintetizados a 30 min.

En este espectro podemos observar tres señales características de los nanotubos de carbono situados en  $\sim 1350$ ,  $\sim 1600$  y  $\sim 2600$   $\text{cm}^{-1}$ , conocidas como bandas D y G, y 2D. La banda D refleja la presencia de vacantes, defectos o disrupción del enlace en la estructura de los nanotubos de carbono. Una señal de la banda D prominente como la se observa en el espectro es indicativa de nanotubos de carbono de multipared, esto es debido a que al no tener una cantidad específica de paredes concéntricas, estos tienden a apilarse en desorden. En cambio los nanotubos de carbono de mono-pared tienden a crecer con un orden establecido y presentaría una señal débil en la banda D. La banda G es común para todas las estructuras gráficas y se debe a la vibración en el plano de los átomos de carbono unidos a  $\text{sp}^2$  en la red hexagonal. Esta banda es indicativa de la densidad de defectos presentes a lo largo de la red hexagonal en los nanotubos de carbono. Otro defecto inducido llamado D' aparece a  $\sim 1615 \text{cm}^{-1}$  y es responsable de la ampliación de la banda

G. Este defecto es característico por la curvatura generada de la red hexagonal al irse cerrando el nanotubo. En los nanotubos de carbono de mono-pared se presentaría una aguda señal en ésta área del espectro ya que la curvatura es muy marcada en los nanotubos de mono-pared con tamaños de diámetro de 1 a 5 nm. La banda 2D que se muestra en el espectro, es un proveniente de la misma banda D e implica resonancia de doble fonón. En base a lo reportado en literatura [71] podemos decir que este espectro es común para los nanotubos de carbono de multipared.

En la Figura 26 se muestra el espectro Raman de la síntesis de nanotubos de carbono a un tiempo de 60 minutos. En éste se pueden observar las mismas señales características de los nanotubos de carbono de multi-pared. No se presenta una diferencia significativa entre los espectros de 30 y 60 minutos. Esto nos indica que la reacción está llevándose a cabo de manera controlada y la diferencia entre ambas reacciones sería la cantidad de producto obtenido, a mayor tiempo de reacción se esperaría más cantidad de nanotubos.

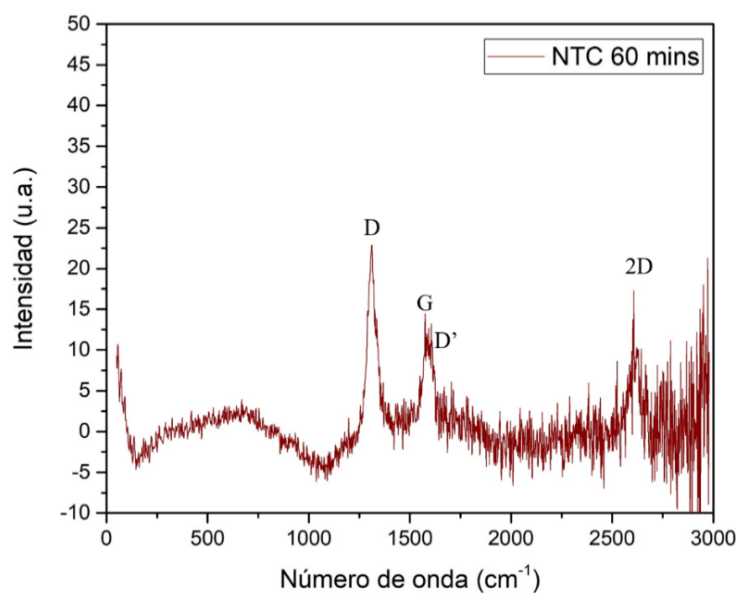


Figura 26. Espectro Raman de los NTC sintetizados a 60 min.

En la Figura 27 se muestran la comparativa de los espectros Raman de los nanotubos de carbono sintetizados a 30 y 60 minutos y nanotubos de carbono multi-pared comerciales. Esta comparativa confirma lo antes mencionado que los nanotubos que se obtuvieron mediante la síntesis de rocío pirolítico tienen una característica principal de los nanotubos de carbono multi-pared.

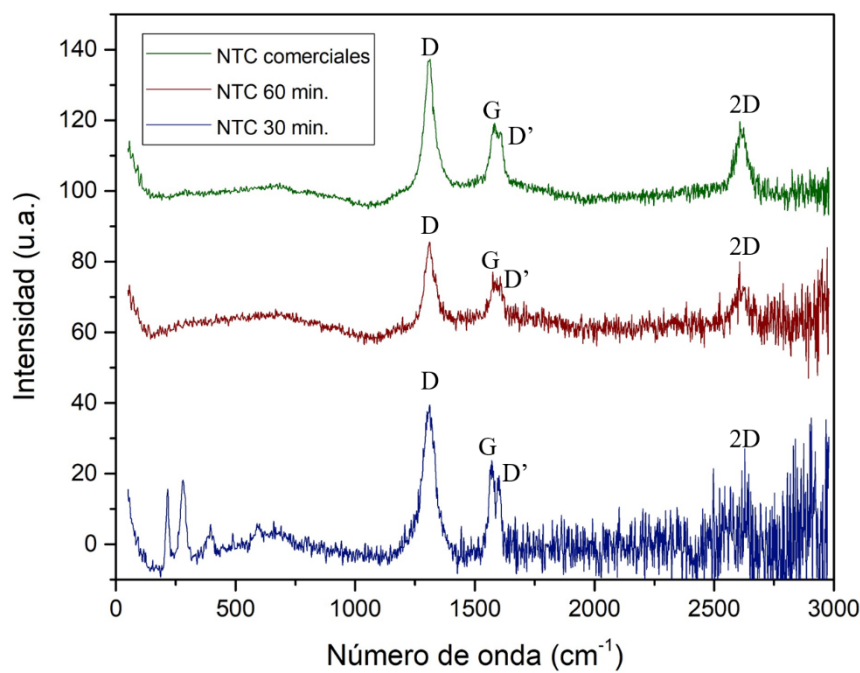


Figura 27. Comparativa de los espectros Raman sintetizados y una muestra comercial.

En la Figura 28 se muestran las micrografías de los nanotubos sintetizados a 30 minutos. En la micrografía Figura 28 a) se presentan cúmulos de nanotubos de carbono en donde se puede apreciar en los bordes de algunos cúmulos los nanotubos saliendo éstos. Se observa que tienen un superficie rugosa similar a la de una alfombra, esto es común de estos materiales ya que suelen tener altas áreas superficiales. También se puede confirmar

lo que se mencionó en el análisis de Raman, que los nanotubos de multi-pared tienden a crecer en desorden al no tener un número de paredes concéntricas en específico.

En la Figura 28 b) y c) se muestra un acercamiento a los nanotubos de carbono y se observa que presentan un arreglo tridimensional desordenado, formando huecos y canales a lo largo de todo el cúmulo en donde se encuentran. En este caso en específico no es de gran interés obtener nanotubos de carbono con un arreglo en específico y de una longitud y grosor determinado, ya que la principal función de los nanotubos será darle una característica hidrófóbica a los sustratos liofilizados.

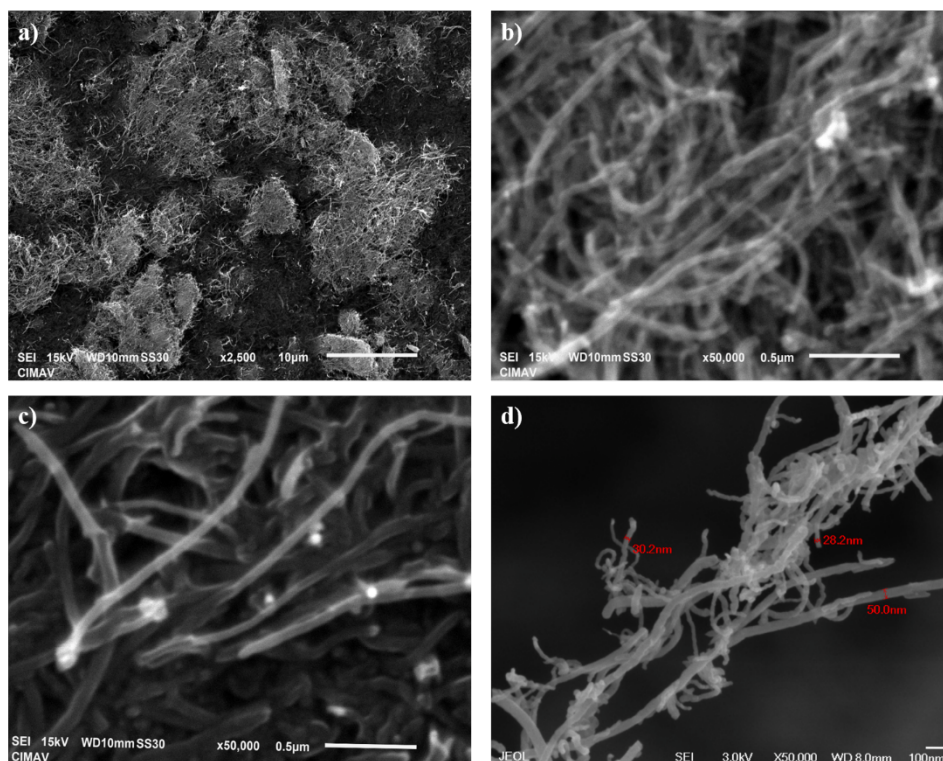


Figura 28. Imágenes de SEM de los NTC sintetizados a 30 min.

En la Figura 28 d) se muestra un acercamiento más detallado a los nanotubos de carbono. En esta se realizan mediciones del diámetro de los nanotubos y se observa que tienen diámetros variables que van desde los 30 nm hasta los 50 nm.

## 4.5 Compósitos hidrofóbicos

Para llevar a cabo la absorción de petróleo en un sistema petróleo agua se realizó la hidrofobización de los sustratos naturales con NTC y PS/SiO<sub>2</sub> además de una deposición de magnetita en los compósitos para la recuperación del absorbente mediante la aplicación de un campo magnético. A continuación se discutirán los resultados obtenidos de dichos compósitos.

### 4.5.1 Compósito Sustrato natural-NTC

El sustrato natural de los compósitos varía entre agar, sábila y nopal. Estos fueron elaborados en base a la metodología descrita anteriormente en el capítulo de Materiales y métodos.

Las características principales de los absorbentes de petróleo son la hidrofobicidad y su capacidad de absorción. En la Tabla 3 podemos observar el ángulo de contacto de los compósitos recubiertos con NTC.

Tabla 3. Ángulos de contacto de sustratos liofilizados hidrofobizados con NTC.

Sustrato	Ángulo de contacto
Agar	100°
Sábila	95°
Nopal	50°

Los ángulos de contacto para la sábila y el agar son hidrofóbicos ya que superan los 90°, en cambio el ángulo de contacto del nopal es menor a 90° lo cual no lo hace hidrofóbico y causa que tenga una absorción de agua así como de petróleo.

En la Figura 29 se presenta la gráfica comparativa de la capacidad de absorción de los compósitos con NTC. Como se observa, el agar es el compósito de mayor capacidad de absorción de petróleo con 23 ( $\pm 0.40$ ) g de petróleo por gramo de absorbente, seguido por la sábila con una capacidad de 7.8 ( $\pm 0.20$ ) g de petróleo por gramo de absorbente y por último el nopal con una capacidad de 2.5 ( $\pm 0.20$ ) g de petróleo por gramo de absorbente. Esto indica una disminución en la capacidad de absorción en comparación con el sustrato sin hidrofobizar, sin embargo al ser hidrófobo nos permite tener una mejor afinidad a la absorción de petróleo absorbiendo menor cantidad de agua lo cual es favorable para su potencial aplicación en la contención de derrames sobre el mar.

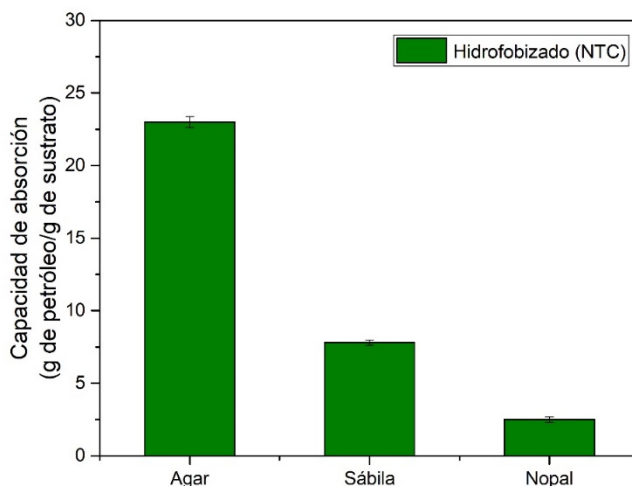


Figura 29. Capacidades de absorción de los compósitos hidrofobizados con NTC.

En la Figura 30 se muestran las micrografías del compósito de agar con NTC ya que éste es el que presentó mayor capacidad de absorción así como un mayor ángulo de contacto. Como se puede observar en Figura 30 a), la superficie del sustrato presenta una textura rugosa y homogénea. Haciendo un acercamiento, en Figura 31 b) se puede observar de

manera clara los NTC depositados sobre la superficie del sustrato recubriendo de manera completa al sustrato. Y por último en Figura 30 se realizó un acercamiento a los nanotubos de carbono y se aprecia que no presentan un arreglo en específico como se indicaba en la síntesis de los nanotubos, éstos son depositados por el método de inmersión y no se tiene control sobre su orientación en la deposición. Sin embargo, se logra recubrir el sustrato para que éste presente una característica hidrofóbica y pueda ser de interés.

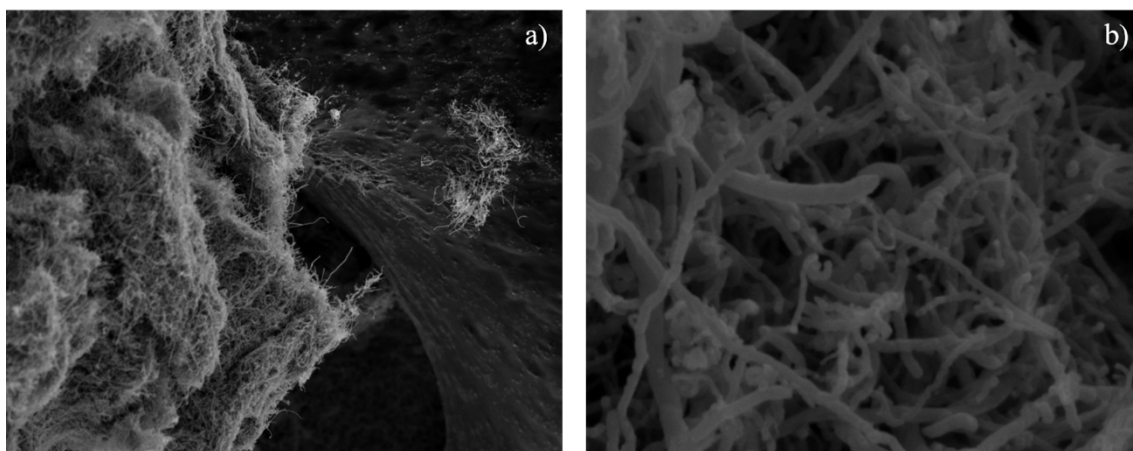


Figura 30. Imágenes de SEM del compuesto de agar hidrofobizado con NTC.

#### 4.5.2 Compósito Sustrato natural – NTC – $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Para lograr tener una manera relativamente fácil de recuperar el absorbente, se decidió utilizar nanopartículas de magnetita, las cuales fueron depositadas sobre el sustrato por la técnica de inmersión en las condiciones mencionadas anteriormente. En la Tabla 4 se presentan los valores del ángulo de contacto para éstos compósitos. Como se puede observar, los ángulos de contacto han incrementado pero no considerablemente, en el caso específico del nopal, no hay un incremento lo suficientemente grande para lograr clasificarlo como hidrofóbico.

Tabla 4. Ángulo de contacto de los compósitos hidrofobizados con NTC-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Sustrato	Ángulo de contacto
Agar	109°
Sábila	93°
Nopal	57°

También se llevó a cabo la evaluación de su capacidad de absorción de cada uno de los compósitos. Los resultados se muestran en la Figura 31 donde se presenta la gráfica comparativa de las capacidades de absorción de petróleo de los compósitos en base a los sustratos naturales. El compósito a base de agar presentó un capacidad de absorción de 24.2 ( $\pm 0.44$ ) g de petróleo por gramo de absorbente, seguido de la sábila con 7.3 ( $\pm 0.37$ ) g de petróleo por gramo de absorbente y por último el nopal con 2.7 ( $\pm 0.25$ ) g de petróleo por gramo de absorbente.

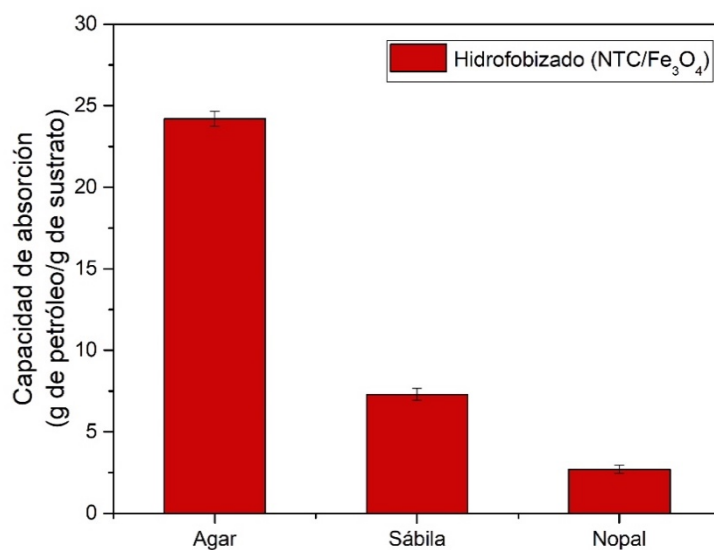


Figura 31. Capacidades de absorción de los compósitos hidrofobizados con NTC-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



En la Figura 32 se muestran las micrografías del compuesto en base a agar con NTC- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . En la Figura 32 a) se observa la superficie del sustrato totalmente recubierta, tanto con NTC como con magnetita. La superficie tiene una apariencia “rocosa” pero presentando homogeneidad a lo largo de toda el área. En la Figura 32 b) se realiza un acercamiento a la superficie y se puede comenzar a distinguir los NTC y las nanopartículas de magnetita que están depositadas sobre el sustrato. En Figura 32 c) y d) se realizan acercamientos a una de las orillas del sustrato observando como sobresalen la mezcla de NTC y nanopartículas de magnetita. Puede observarse en Figura 32 d) que las nanopartículas de magnetita parecen rellenar los huecos que hay en entre los NTC.

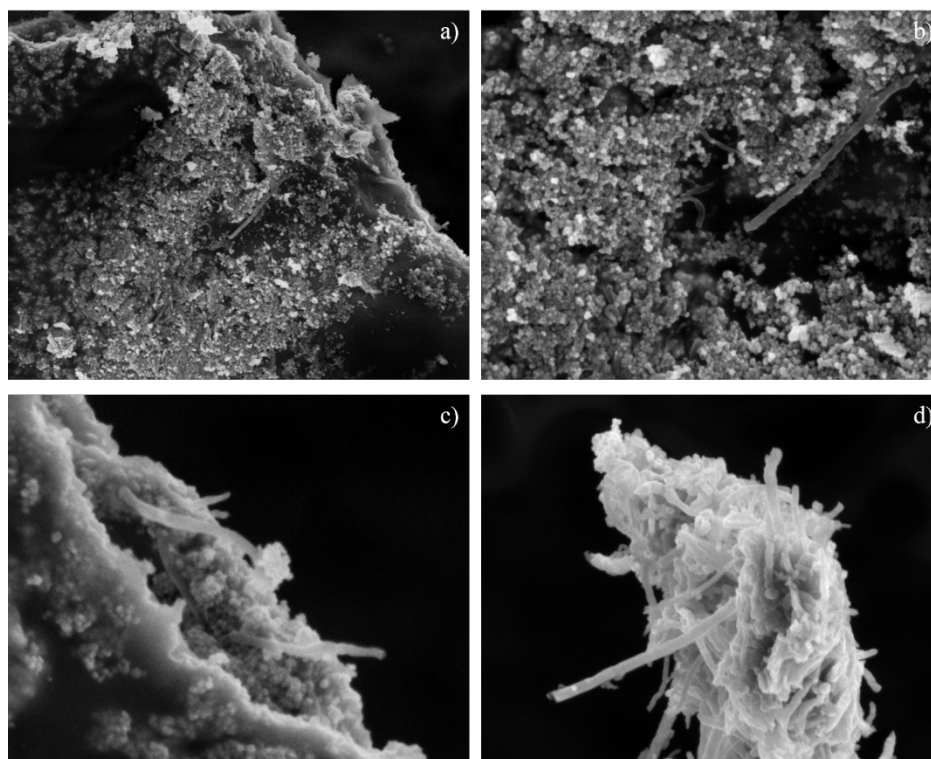


Figura 32. Imágenes de SEM del compuesto de agar hidrofobizado con NTC- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

En la Figura 33 se muestra la comparativa de los sustratos liofilizados, los compósitos con NTC y los compósitos con NTC-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Se puede apreciar como hay una diferencia significativa en las capacidades de absorción en los compósitos de agar y sábila. Esto se atribuye principalmente a la disminución de volumen en el arreglo tridimensional de los compósitos ya que al utilizar la técnica de inmersión para la deposición de los NTC y la magnetita, no se tiene un control estricto sobre el espesor depositado. Además al ser una superficie altamente irregular, con huecos y canales sobre todo el sustrato, existe la posibilidad de que varios de éstos queden obstruidos por cantidades excesivas de material depositado en esas áreas. Sin embargo, se ha obtenido un compósito que presenta la principal característica de los absorbentes de petróleo ideales, la hidrofobicidad. Esto nos permitirá utilizar el compósito en situaciones reales como en un derrame de petróleo sobre agua, ya que tendrá una preferencia a absorber petróleo y tener una mínima absorción de agua.

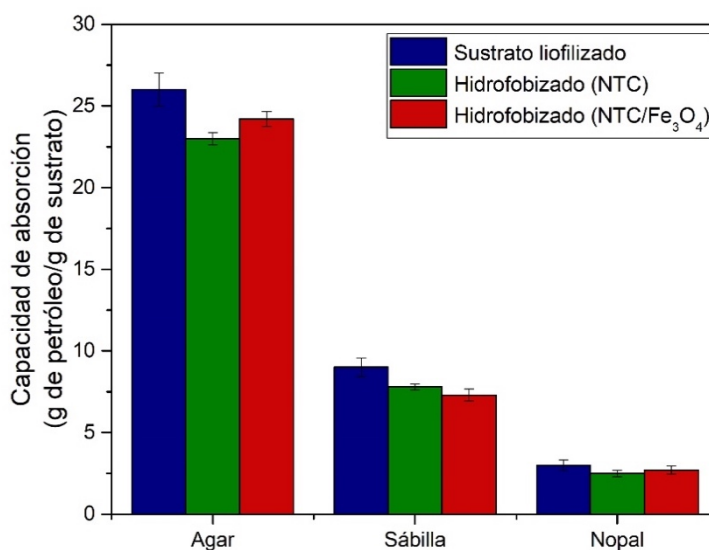


Figura 33. Comparativa de las capacidades de absorción de sustratos liofilizados, compósitos hidrofobizados con NTC y compósitos hidrofobizados con NTC-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

#### 4.5.3 Compósitos Sustrato natural – Poliestireno/SiO<sub>2</sub>

En base que la mayoría de los polímeros presentan hidrofobicidad se decidió utilizar poliestireno para formar una capa hidrofóbica en las partículas de sílice. Estas posteriormente fueron depositadas sobre el sustrato y así formar una capa hidrofóbica y así obtener un compuesto con la potencial aplicación de absorción de petróleo en derrames sobre agua.

En la Tabla 5 se presentan los ángulos de contacto para los compósitos hidrofobizados con PS/SiO<sub>2</sub>. Como se observa, a comparación con la hidrofobización con NTC, el uso de PS en los sustratos logra un ángulo de contacto clasificado como hidrofóbico en todos los sustratos. Esto es de gran interés ya que el PS es un polímero que actualmente no tiene un gran volumen de reciclaje y se produce en altas cantidades, dejándonos una gran cantidad de desperdicio. Este es un buen candidato para reutilizarlo y a un muy bajo costo en la hidrofobización de los sustratos

Tabla 5. Ángulos hidrofóbicos de los compósitos hidrofobizados con PS/SiO<sub>2</sub>.

Sustrato	Ángulo de contacto
Agar	113°
Sábila	127°
Nopal	93°

Por otro lado, en la Figura 34 se muestra la gráfica de las capacidades de absorción de petróleo del compuesto con PS/SiO<sub>2</sub>.

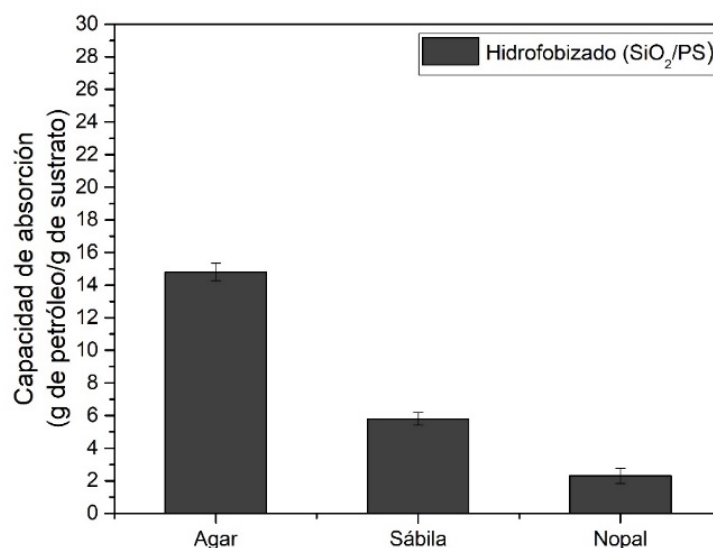


Figura 34. Capacidad de absorción de los compósitos hidrofobizados con PS/SiO<sub>2</sub>.

Como se observa, estos resultados siguen la misma tendencia que los compósitos hidrofobizados con NTC, el que tiene mayor capacidad de absorción es el sustrato de agar con 14.8 (±0.54) g de petróleo por gramo de absorbente, seguido de la sábila con 5.8 (±0.40) g de petróleo por gramo de absorbente, y por último el nopal con 2.3 (±0.46) g de petróleo por gramo de absorbente.

La disminución drástica de la capacidad de absorción se atribuye principalmente a la obstrucción de canales y poros de la red tridimensional de los sustratos. En la Figura 35 a) se puede observar la micrografía de una sección del sustrato (agar) con la deposición de PS/SiO<sub>2</sub>. En Figura 35 b) se realizó acercamiento observando como la superficie si presenta un recubrimiento homogéneo pero excesivo, causando la obstrucción de poros y canales.

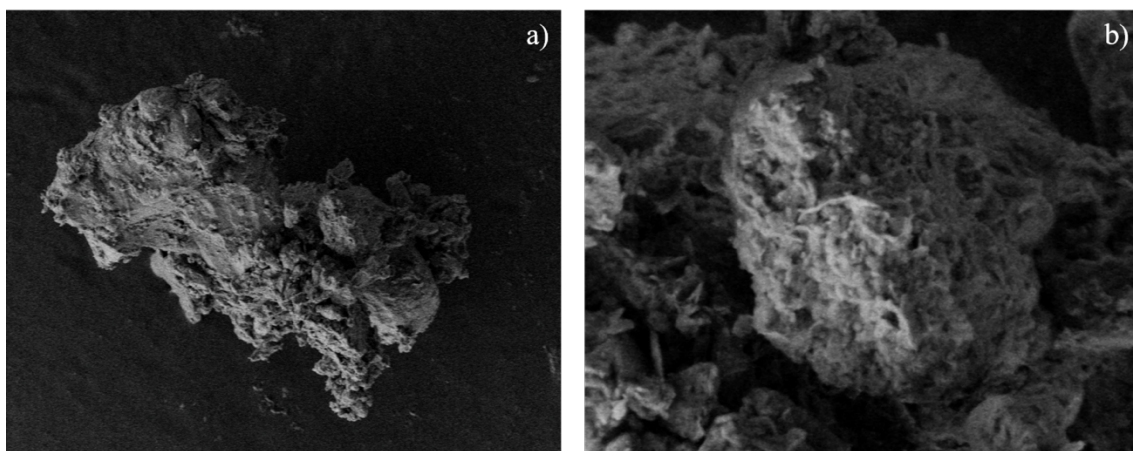


Figura 35. Imágenes de SEM del compuesto de agar hidrofobizado con PS/SiO<sub>2</sub>.

Esto es confirmado en Figura 35 en donde se observa la superficie del sustrato recubierta por completo de PS/SiO<sub>2</sub> causando así una disminución en su capacidad de absorción.

#### 4.5.4 Compósito Sustrato natural - PS/SiO<sub>2</sub> – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Al igual que en la elaboración del compuesto con NTC y magnetita, se decidió realizar una deposición de nanopartículas de magnetita al sustrato para lograr una recuperación relativamente de éste al momento de su aplicación.

En la Tabla 6 se presentan los ángulos de contacto para los compósitos en base a los sustratos naturales.

Tabla 6. Ángulos de contacto de los compósitos hidrofobizados con PS/SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Sustrato	Ángulo de contacto
Agar	115°
Sábila	123°
Nopal	88°

Los ángulos de contacto no presentan una variación muy grande en los compósitos, sin embargo, para el sustrato de nopal disminuyo lo suficiente para no poder ser clasificado como hidrofóbico.

Así también se llevó a cabo la evaluación de la capacidad de absorción de los compósitos. En la Figura 36 se presenta la gráfica comparativa de los sustratos hidrofobizados con PS/SiO<sub>2</sub> – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

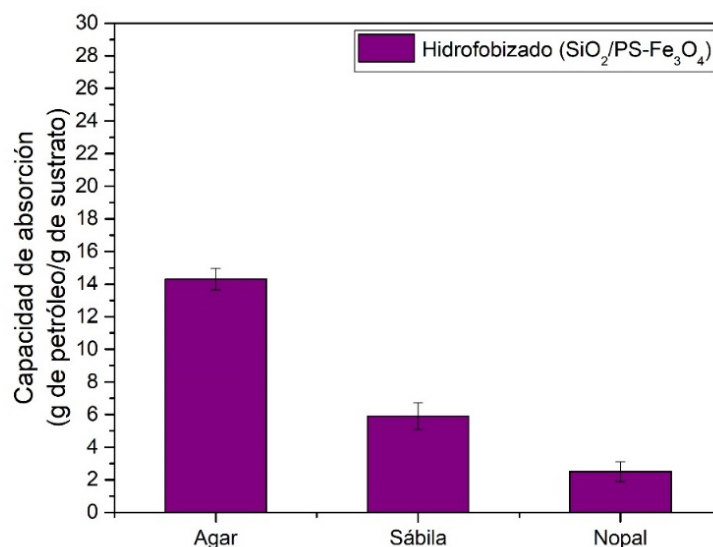


Figura 36. Capacidad de absorción de los compósitos hidrofobizados con PS/SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Se observa que la capacidad de los compósitos no se ve afectada al añadirle las nanopartículas de magnetita comparado con el compósito de PS/SiO<sub>2</sub>. Estos presentaron la misma tendencia que todos los demás compósitos y sustratos liofilizados, en dónde el compósito con el sustrato del agar presentó la mayor capacidad de absorción con 14.3 ( $\pm 0.65$ ) g de petróleo por gramo de absorbente, seguido de la sábila con 5.9 ( $\pm 0.83$ ) g de petróleo por gramo de absorbente y por último el nopal con 2.5 ( $\pm 0.62$ ) g de petróleo por gramo de absorbente. Sin embargo la capacidad de absorción sigue teniendo una diferencia drástica en comparación con los sustratos liofilizados.

En la Figura 37 se muestran las micrografías del compósito de PS/SiO<sub>2</sub> – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con el sustrato de agar. En Figura 38 a) se observa el sustrato recubierto con la capa homogénea de PS/SiO<sub>2</sub> – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Al hacer un acercamiento de la superficie se puede observar aglomerados de las partículas sobre la superficie del sustrato. Así también se observa la ausencia de poros y huecos los cuales son característicos del sustrato. Al igual que en los compósitos con PS/SiO<sub>2</sub>, la capa polimérica aplicada sobre los sustratos es excesiva y causa la obstrucción de los canales del sustrato e impide la absorción del petróleo, disminuyendo así su capacidad de absorción.

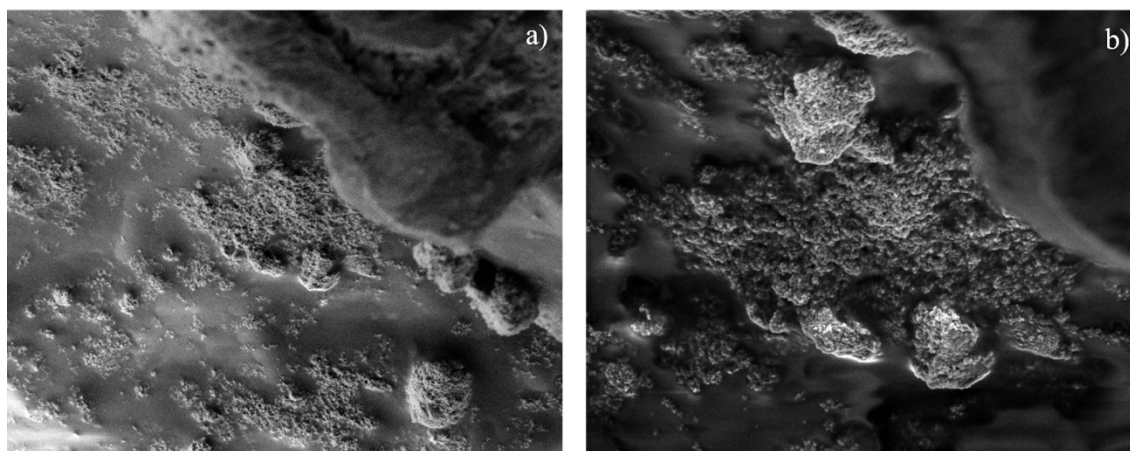


Figura 37. Imágenes de SEM del compósito de agar hidrofobizado con PS/SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Al igual que en los compósitos con NTC y NTC-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se presenta la gráfica comparativa de los compósitos de PS/SiO<sub>2</sub> y PS/SiO<sub>2</sub> – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en la Figura 38 en donde se aprecia claramente la diferencia en la capacidad de absorción de los sustratos liofilizados y los compósitos, sin embargo, como se mencionó anteriormente, el tener un compósito capaz de presentar una preferencia a la absorción de petróleo por su característica hidrofóbica, a pesar de su relativa baja capacidad de absorción, es un buen candidato como absorbente de petróleo.

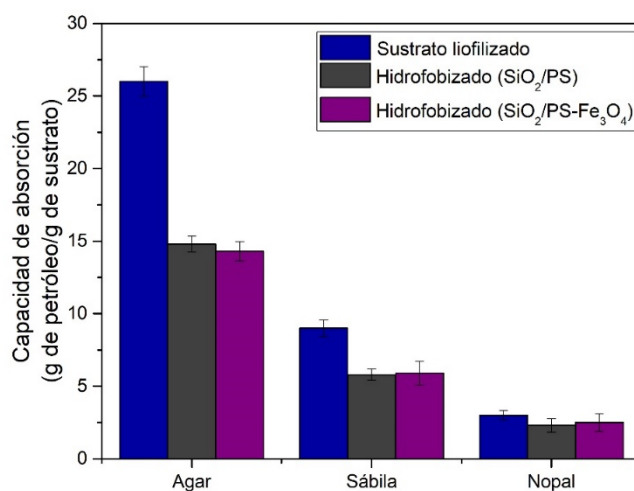


Figura 38. Comparativa de la capacidad de absorción de los compósitos hidrofobizados con PS/SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

#### 4.5.5 Pruebas de capacidad de absorción en mezclas petróleo/agua

Las pruebas de capacidad de absorción en un sistema de petróleo/agua nos permiten simular una evaluación a los compósitos desarrollados y observar su comportamiento en el sistema.



En la Tabla 7 se presentan los valores de capacidad de absorción de los compósitos desarrollados.

Tabla 7. Capacidad de absorción de los compósitos hidrofobizados con NTC-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y PS/SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en mezclas petróleo/agua.

Compósito	Capacidad de absorción
Agar/NTC/Magnetita	25.4 g/g
Sábila/NTC/Magnetita	8.7 g/g
Nopal/NTC/Magnetita	3.1 g/g
Agar/PS-SiO <sub>2</sub> /Magnetita	15.2 g/g
Sábila/PS-SiO <sub>2</sub> /Magnetita	6 g/g
Nopal/PS-SiO <sub>2</sub> /Magnetita	2.3 g/g

Las capacidades de absorción de los compósitos en las pruebas con el sistema de petróleo/agua no presentan una diferencia significativa en comparación de la capacidad de absorción de petróleo. Cabe mencionar que para identificar con precisión la relación de petróleo/agua que está siendo absorbida por los compósitos es necesario realizar pruebas de porcentaje de humedad los materiales después de haber realizado la prueba, comparándola con los materiales al inicio y así saber exactamente cuánto petróleo está siendo retenido por el compósito y evaluar su función como absorbente. Así también, es importante resaltar que las pruebas realizadas no están bajo un estándar de alguna norma, ya que a pesar de haber una gran cantidad de estudios en esta área, no hay normas en específico de las pruebas a realizar para la evaluación de absorción de petróleo en agua de un absorbente.

#### 4.5.6 Costos de absorbentes y compósitos desarrollados

Al tener una gran cantidad de variables que influyen en la capacidad de absorción, se decidió realizar una comparación del costo de absorción de petróleo. En la Tabla 8 podemos observar una lista de materiales absorbentes y su costo de absorción. Algunos de estos materiales a pesar de tener alta capacidad de absorción, como lo son los aerogeles, su proceso de síntesis o fabricación es costoso y eso hace que no sean rentables.

Tabla 8. Costo de absorción de absorbentes desarrollados en la presente década.

<b>Año</b>	<b>Autor</b>	<b>Material</b>	<b>USD / kg de petróleo absorbido</b>	<b>kg de petróleo / kg de absorbente</b>
<b>2011</b>	Fu <i>et al.</i>	Bentonita/Ca(OH) <sub>2</sub> /A serrín	6.22	0.756
<b>2011</b>	Zhao <i>et al.</i>	Vermiculita/NTC	9.75	26.7
<b>2012</b>	Zadaka-Amir <i>et al.</i>	Sepiolite	0.22	6
<b>2013</b>	Wang <i>et al.</i>	Algodón	2.25	77
<b>2013</b>	Abdelwahab	<i>Luffa</i>	0.11	9
<b>2014</b>	Olga <i>et al.</i>	<i>Peat Moss</i>	0.19	15.7
<b>2015</b>	Yang <i>et al.</i>	Aerogel de celulosa	4.30	85
<b>2015</b>	Sayyad-Amin <i>et al.</i>	<i>Azolla folliculoid</i>	0.75	5.3
<b>2011</b>	Korhonen <i>et al.</i>	Aerogel de celulosa	0.05	35

En cambio los materiales naturales al no tener un proceso extra tienen un bajo costo de absorción. Sin embargo al no ser hidrofóbicos presentan una merma en su capacidad de absorción.

Es por eso que en éste trabajo se decidió realizar un compósito en base a sustratos naturales y realizar un proceso de hidrofobización de bajo costo. Como resultado, en la Tabla 9 se presentan los costos de los compósitos desarrollados en éste proyecto.

Tabla 9. Costos de absorción de los compósitos desarrollados en el proyecto.

<b>Material</b>	<b>USD / kg de petróleo absorbido</b>	<b>kg de petróleo / kg de absorbente</b>
<b>Agar/NTC/Magnetita</b>	0.02	24.2
<b>Sábila/NTC/Magnetita</b>	0.06	7.3
<b>Nopal/NTC/Magnetita</b>	0.19	2.7
<b>Agar/PS-SiO<sub>2</sub>/Magnetita</b>	0.001	14.3
<b>Sábila/PS-SiO<sub>2</sub>/Magnetita</b>	0.001	5.9
<b>Nopal/PS-SiO<sub>2</sub>/Magnetita</b>	0.003	2.5

Se logró obtener costos desde 0.001 hasta 0.19 USD, la mayoría de los compósitos presenta un costo menor que los absorbentes desarrollados mencionados anteriormente, esto es debido a que los procesos de hidrofobización son de bajo costo y uno de ellos tiene como materia prima desechos que actualmente tienen un costo bajo. A pesar de no tener una capacidad de absorción alta como los absorbentes mencionados, la relación del costo/beneficio es mayor. Además los costos podrían bajar ya que la materia prima de los sustratos está tomándose en cuenta con un grado alimenticio, este es el costo principal de los compósitos. Al utilizar materias primas que no son grado alimenticio, ya sea desecho o producto fuera de especificación, el costo del compósito bajaría.

## Conclusiones

La liofilización de los sustratos naturales permite mantener su estructura tridimensional que favorece la absorción de petróleo. Las capacidades de absorción para los sustratos liofilizados son influenciadas por la morfología así como al cambio de volumen que presentan los materiales naturales.

Nanopartículas de magnetita de diámetro de 10 nm – 20 nm fueron obtenidas por el método de coprecipitación asistida por ultrasonido. El material obtenido corresponde al sistema cristalino cúbico sin presencia de impurezas.

Se observó que la cristalinidad de la magnetita está influenciada por parámetros como la agitación por ultrasonido y el tiempo de reacción mientras que el medio básico utilizado no presenta efectos significativos en la cristalinidad del material.

Se obtiene  $\text{SiO}_2$  amorfo mediante el método de sol-gel. Las partículas obtenidas presentan efecto de aglomeración con tamaños de diámetro de 1  $\mu\text{m}$  a 20  $\mu\text{m}$ .

Nanotubos de carbono con diámetros promedio de 30 nm a 60 nm fueron obtenidos mediante CVD y mediante el espectro Raman se demostró que el material corresponde a nanotubos de carbono multipared de acuerdo a las intensidad de las bandas D y G.

La hidrofobización de los sustratos naturales permite obtener una afinidad al petróleo la cual favorece la absorción de éste.

Los compósitos de agar en todas las composiciones presentaron los valores más altos de capacidad de absorción en comparación a la sábila y agar debido a la morfología de fibras

que aporta un área superficial mayor así como los poros formados debido al entrecruzamiento de éstas.

El desarrollo de compósitos magnéticos hidrofóbicos es una estrategia eficaz para la remoción de petróleo así como así como para la recuperación del material adsorbente para tratamientos posteriores.

Los costos de absorción de los compósitos varían de 0.001 USD a 0.19 USD, tomando en cuenta materias primas de grado alimenticio, por lo que una alternativa para el desarrollo de absorbentes sustentables de bajo costo sería el uso de residuos.

## **Perspectivas**

Como trabajo futuro se recomienda optimizar la recuperación de petróleo en sistemas petróleo/agua utilizando los compósitos desarrollados en este trabajo mediante el estudio de parámetros como la temperatura, pH, tiempo de inmersión, entre otros. Así como determinar el área superficial de los materiales para determinar su correlación con la capacidad de absorción.

## Referencias

- [1] U.S Energy Information Administration, Country Analysis Brief: México, (2016) 1–20.
- [2] D. Zhou, M. Blunt, Effect of spreading coefficient on the distribution of light non-aqueous phase liquid in the subsurface, *J. Contam. Hydrol.* 25 (1997) 1–19. doi:10.1016/S0169-7722(96)00025-3.
- [3] U.S. EPA, Treatment technologies for site cleanup: Annual Status Report, Twelfth ed, 2007. doi:10.1007/s13398-014-0173-7.2.
- [4] J. Guerrero Hernández, Atención de derrames de petróleo crudo en el Golfo de México, 2014.
- [5] S.M. Libes, Introduction to marine biogeochemistry, Second edi, Academic Press, 2009.
- [6] Y. Liu, G. Huang, C. Gao, L. Zhang, M. Chen, X. Xu, J. Gao, C. Pan, N. Yang, Y. Liu, Biodegradable polylactic acid porous monoliths as effective oil sorbents, *Compos. Sci. Technol.* 118 (2015) 9–15. doi:10.1016/j.compscitech.2015.08.005.
- [7] S. Pourmand, M. Abdouss, A. Rashidi, Fabrication of nanoporous graphene by chemical vapor deposition (CVD) and its application in oil spill removal as a recyclable nanosorbent, *J. Ind. Eng. Chem.* 22 (2015) 8–18. doi:10.1016/j.jiec.2014.06.018.
- [8] J.T. Korhonen, M. Kettunen, R.H.A. Ras, O. Ikkala, Hydrophobic nanocellulose aerogels as floating, sustainable, reusable, and recyclable oil absorbents, *ACS*

- Appl. Mater. Interfaces. 3 (2011) 1813–1816. doi:10.1021/am200475b.
- [9] D. Wu, L. Fang, Y. Qin, W. Wu, C. Mao, H. Zhu, Oil sorbents with high sorption capacity, oil/water selectivity and reusability for oil spill cleanup, Mar. Pollut. Bull. 84 (2014) 263–267. doi:10.1016/j.marpolbul.2014.05.005.
- [10] S.O. Alayande, E.O. Dare, T.A.M. Msagati, A.K. Akinlabi, P.O. Aiyedun, Superhydrophobic and superoleophilic surface of porous beaded electrospun polystyrene and polystyrene-zeolite fiber for crude oil-water separation, Phys. Chem. Earth. (2015) 1–7. doi:10.1016/j.pce.2015.10.002.
- [11] O. Abdelwahab, Assessment of raw luffa as a natural hollow oleophilic fibrous sorbent for oil spill cleanup, Alexandria Eng. J. 53 (2014) 213–218. doi:10.1016/j.aej.2013.11.001.
- [12] A. Zhang, M. Chen, C. Du, H. Guo, H. Bai, L. Li, Poly(dimethylsiloxane) oil absorbent with a three-dimensionally interconnected porous structure and swellable skeleton, ACS Appl. Mater. Interfaces. 5 (2013) 10201–10206. doi:10.1021/am4029203.
- [13] A.F. Avila, V.C. Munhoz, A.M. De Oliveira, M.C.G. Santos, G.R.B.S. Lacerda, C.P. Gonçalves, Nano-based systems for oil spills control and cleanup, J. Hazard. Mater. 272 (2014) 20–27. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.02.038.
- [14] A. Siddiqua, A. Shahid, R. Gill, Silica decorated CNTs sponge for selective removal of toxic contaminants and oil spills from water, J. Environ. Chem. Eng. 3 (2015) 892–897. doi:10.1016/j.jece.2015.02.026.
- [15] M. Obaid, N.A.M. Barakat, O.A. Fadali, M. Motlak, A.A. Almajid, K.A. Khalil,



- Effective and reusable oil/water separation membranes based on modified polysulfone electrospun nanofiber mats, *Chem. Eng. J.* 259 (2015) 449–456. doi:10.1016/j.cej.2014.07.095.
- [16] F.C.C. Moura, R.M. Lago, Catalytic growth of carbon nanotubes and nanofibers on vermiculite to produce floatable hydrophobic “nanosponges” for oil spill remediation, *Appl. Catal. B Environ.* 90 (2009) 436–440. doi:10.1016/j.apcatb.2009.04.003.
- [17] M.Q. Zhao, J.Q. Huang, Q. Zhang, W.L. Luo, F. Wei, Improvement of oil adsorption performance by a sponge-like natural vermiculite-carbon nanotube hybrid, *Appl. Clay Sci.* 53 (2011) 1–7. doi:10.1016/j.clay.2011.04.003.
- [18] D. Zang, F. Liu, M. Zhang, Z. Gao, C. Wang, Novel superhydrophobic and superoleophilic sawdust as a selective oil sorbent for oil spill cleanup, *Chem. Eng. Res. Des.* 102 (2015) 34–41. doi:10.1016/j.cherd.2015.06.014.
- [19] O.A. Galblaub, I.G. Shaykhiev, S. V. Stepanova, G.R. Timirbaeva, Oil spill cleanup of water surface by plant-based sorbents: Russian practices, *Process Saf. Environ. Prot.* (2015) 1–5. doi:10.1016/j.psep.2015.11.002.
- [20] D. Zadaka-Amir, N. Bleiman, Y.G. Mishaël, Sepiolite as an effective natural porous adsorbent for surface oil-spill, *Microporous Mesoporous Mater.* 169 (2013) 153–159. doi:10.1016/j.micromeso.2012.11.002.
- [21] Y. Fu, D.D.L. Chung, Coagulation of oil in water using sawdust, bentonite and calcium hydroxide to form floating sheets, *Appl. Clay Sci.* 53 (2011) 634–641. doi:10.1016/j.clay.2011.05.014.

- [22] M. Fingas, The basics of oil spill cleanup, Third Edit, CRC Press, 2013.
- [23] X. Liu, L. Ge, W. Li, X. Wang, F. Li, Layered double hydroxide functionalized textile for effective oil/water separation and selective oil adsorption, ACS Appl. Mater. Interfaces. 7 (2015) 791–800. doi:10.1021/am507238y.
- [24] J. Ge, Y.D. Ye, H. Bin Yao, X. Zhu, X. Wang, L. Wu, J.L. Wang, H. Ding, N. Yong, L.H. He, S.H. Yu, Pumping through porous hydrophobic/oleophilic materials: An alternative technology for oil spill remediation, Angew. Chemie - Int. Ed. 53 (2014) 3612–3616. doi:10.1002/anie.201310151.
- [25] H. Teisala, M. Tuominen, J. Kuusipalo, Superhydrophobic Coatings on Cellulose-Based Materials: Fabrication, Properties, and Applications, Adv. Mater. Interfaces. 1 (2014) 1–20. doi:10.1002/admi.201300026.
- [26] D. Ceylan, S. Dogu, Evaluation of Butyl Rubber as Sorbent Material for the Removal of Oil and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Seawater, 43 (2009) 3846–3852.
- [27] M. Radetic, V. Ilic, D. Radojevic, R. Miladinovic, D. Jovic, P. Jovancic, Efficiency of recycled wool-based nonwoven material for the removal of oils from water, Chemosphere. 70 (2008) 525–530. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.07.005.
- [28] Y. Yang, Z. Liu, J. Huang, C. Wang, Multifunctional, robust sponges by a simple adsorption-combustion method, J. Mater. Chem. A. 3 (2015) 5875–5881. doi:10.1039/C5TA00454C.
- [29] M.O. Adebajo, R.L. Frost, J.T. Klopogge, O. Carmody, S. Kokot, Porous

Materials for Oil Spill Cleanup: A Review of Synthesis and Absorbing Properties, J. Porous Mater. 10 (2003) 159–170. doi:10.1023/A:1027484117065.

- [30] R.S. Rengasamy, D. Das, C. Praba Karan, Study of oil sorption behavior of filled and structured fiber assemblies made from polypropylene, kapok and milkweed fibers, J. Hazard. Mater. 186 (2011) 526–532. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.11.031.
- [31] W. Lei, D. Portehault, D. Liu, S. Qin, Y. Chen, Porous boron nitride nanosheets for effective water cleaning., Nat. Commun. 4 (2013) 1777. doi:10.1038/ncomms2818.
- [32] H. Li, L. Liu, F. Yang, Covalent assembly of 3D graphene/polypyrrole foams for oil spill cleanup, J. Mater. Chem. A. 1 (2013) 3446–3453. doi:10.1039/C3TA00166K.
- [33] J. Feng, S.T. Nguyen, Z. Fan, H.M. Duong, Advanced fabrication and oil absorption properties of super-hydrophobic recycled cellulose aerogels, Chem. Eng. J. 270 (2015) 168–175. doi:10.1016/j.cej.2015.02.034.
- [34] H. Wang, E. Wang, Z. Liu, D. Gao, R. Yuan, L. Sun, Y. Zhu, A Novel Carbon Nanotubes Reinforced Superhydrophobic and Superoleophilic Polyurethane Sponge for Selective Oil-Water Separation through a Chemical Fabrication, J. Mater. Chem. A. 0 (2014) 1–9. doi:10.1039/C4TA03945A.
- [35] A. Al-Haddad, E. Chmielewská, S. Al-Radwan, A Brief Comparable Lab Examination for Oil Refinery Wastewater Treatment Using the Zeolitic and Carbonaceous Adsorbents, Pet. Coal. 49 (2007) 21–26.
- [36] O. Carmody, R. Frost, Y. Xi, S. Kokot, Adsorption of hydrocarbons on organo-

- clays-Implications for oil spill remediation, *J. Colloid Interface Sci.* 305 (2007) 17–24. doi:10.1016/j.jcis.2006.09.032.
- [37] S. Yang, L. Chen, L. Mu, B. Hao, P. Ma, Low cost carbon fiber aerogel derived from bamboo for the adsorption of oils and organic solvents with excellent performances, *RSC Adv.* 5 (2015) 38470–38478. doi:10.1039/C5RA03701H.
- [38] D. Angelova, S. Uzunova, S. Staykov, I. Uzunov, Preparation of a Biogenic Carbon / Silica Based Adsorbent for Removal of Petroleum Products Spills From Aqueous Medium, (2010) 25–32.
- [39] Y.K. Cho, E.J. Park, Y.D. Kim, Removal of oil by gelation using hydrophobic silica nanoparticles, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 1231–1235. doi:10.1016/j.jiec.2013.08.005.
- [40] R. Olga, R. Viktor, I. Alexander, S. Zinnur, P. Alexandra, Adsorption of hydrocarbons using natural adsorbents of plant origin, *Procedia Chem.* 15 (2015) 231–236. doi:10.1016/j.proche.2015.10.037.
- [41] C.A. Franco, F.B. Cortés, N.N. Nassar, Adsorptive removal of oil spill from oil-in-fresh water emulsions by hydrophobic alumina nanoparticles functionalized with petroleum vacuum residue, *J. Colloid Interface Sci.* 425 (2014) 168–177. doi:10.1016/j.jcis.2014.03.051.
- [42] L. Zuo, Y. Zhang, L. Zhang, Y.E. Miao, W. Fan, T. Liu, Polymer/Carbon-Based Hybrid Aerogels: Preparation, Properties and Applications, 2015. doi:10.3390/ma8105343.
- [43] A. Rotaru, C. Cojocaru, I. Cretescu, M. Pinteala, D. Timpu, L. Sacarescu, V.

- Harabagiu, Performances of clay aerogel polymer composites for oil spill sorption: Experimental design and modeling, *Sep. Purif. Technol.* 133 (2014) 260–275. doi:10.1016/j.seppur.2014.06.059.
- [44] X. Zeng, D. Wu, R. Fu, Preparation and Characterization of Petroleum-Pitch-Based Carbon Aerogels, *J. Appl. Polym. Sci.* 112 (2009) 309–314. doi:10.1002/app.
- [45] S. Kabiri, D.N.H. Tran, T. Altalhi, D. Losic, Outstanding adsorption performance of graphene-carbon nanotube aerogels for continuous oil removal, *Carbon N. Y.* 80 (2014) 523–533. doi:10.1016/j.carbon.2014.08.092.
- [46] D. Wang, E. McLaughlin, R. Pfeffer, Y.S. Lin, Adsorption of oils from pure liquid and oil-water emulsion on hydrophobic silica aerogels, *Sep. Purif. Technol.* 99 (2012) 28–35. doi:10.1016/j.seppur.2012.08.001.
- [47] A. Keshavarz, H. Zilouei, A. Abdolmaleki, A. Asadinezhad, Enhancing oil removal from water by immobilizing multi-wall carbon nanotubes on the surface of polyurethane foam, *J. Environ. Manage.* 157 (2015) 279–286. doi:10.1016/j.jenvman.2015.04.030.
- [48] H. Li, L. Liu, F. Yang, Hydrophobic modification of polyurethane foam for oil spill cleanup, *Mar. Pollut. Bull.* 64 (2012) 1648–1653. doi:10.1016/j.marpolbul.2012.05.039.
- [49] X. Zhou, F. Wang, Y. Ji, J. Wei, Fabrication of Unidirectional Diffusion Layer onto Polypropylene Mat for Oil Spill Cleanup, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 11772–11778. doi:10.1021/acs.iecr.5b03778.

- [50] A.A. Nikkhah, H. Zilouei, A. Asadinezhad, A. Keshavarz, Removal of oil from water using polyurethane foam modified with nanoclay, *Chem. Eng. J.* 262 (2015) 278–285. doi:10.1016/j.cej.2014.09.077.
- [51] G. Zhu, C. Xi, Y. Liu, C. Bao, X. Shen, L. Ma, H. Pang, Easy fabrication of ultralight CNx foams with application as absorbents and continuous flow oil–water separation, *Mater. Today Commun.* 4 (2015) 116–123. doi:10.1016/j.mtcomm.2015.06.001.
- [52] P. Kundu, I.M. Mishra, Removal of emulsified oil from oily wastewater (oil-in-water emulsion) using packed bed of polymeric resin beads, *Sep. Purif. Technol.* 118 (2013) 519–529. doi:10.1016/j.seppur.2013.07.041.
- [53] C. Lin, C.L. Huang, C.C. Shern, Recycling waste tire powder for the recovery of oil spills, *Resour. Conserv. Recycl.* 52 (2008) 1162–1166. doi:10.1016/j.resconrec.2008.06.003.
- [54] L.C.R. Machado, F.W.J. Lima, R. Paniago, J.D. Ardisson, K. Sapag, R.M. Lago, Polymer coated vermiculite-iron composites: Novel floatable magnetic adsorbents for water spilled contaminants, *Appl. Clay Sci.* 31 (2006) 207–215. doi:10.1016/j.clay.2005.07.004.
- [55] M. Chen, W. Jiang, F. Wang, P. Shen, P. Ma, J. Gu, J. Mao, F. Li, Synthesis of highly hydrophobic floating magnetic polymer nanocomposites for the removal of oils from water surface, *Appl. Surf. Sci.* 286 (2013) 249–256. doi:10.1016/j.apsusc.2013.09.059.
- [56] R. Behnood, B. Anvaripour, N. Jaafarzade, H. Fard, Application of Natural

- Sorbents in Crude Oil Adsorption, Iran. J. Oil Gas Sci. Technol. 2 (2013) 1–11.
- [57] A.O. Ifelebuegu, T.V. Anh Nguyen, P. Ukotije-Ikwut, Z. Momoh, Liquid-phase sorption characteristics of human hair as a natural oil spill sorbent, J. Environ. Chem. Eng. 3 (2015) 938–943. doi:10.1016/j.jece.2015.02.015.
- [58] I.M. Muhammad, U. a El-Nafaty, S. Abdulsalam, Y.I. Makarfi, Removal of Oil from Oil Produced Water Using Eggshell, Civ. Environ. Res. 2 (2012) 52–64.
- [59] T.H. Ribeiro, J. Rubio, R.W. Smith, A dried hydrophobic aquaphyte as an oil filter for oil/water emulsions, Spill Sci. Technol. Bull. 8 (2003) 483–489. doi:10.1016/S1353-2561(03)00130-0.
- [60] J. Sayyad Amin, M. Vared Abkenar, S. Zendehboudi, Natural Sorbent for Oil Spill Cleanup from Water Surface: Environmental Implication, Ind. Eng. Chem. Res. 54 (2015) 10615–10621. doi:10.1021/acs.iecr.5b01715.
- [61] R. Wahi, L.A. Chuah, T.S.Y. Choong, Z. Ngaini, M.M. Nourouzi, Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: An overview, Sep. Purif. Technol. 113 (2013) 51–63. doi:10.1016/j.seppur.2013.04.015.
- [62] K. Govind Raj, P. Alias Joy, Coconut shell based activated carbon–iron oxide magnetic nanocomposite for fast and efficient removal of oil spills, J. Environ. Chem. Eng. 3 (2015) 2068–2075. doi:10.1016/j.jece.2015.04.028.
- [63] K.K. Kудaybergenov, E.K. Ongarbayev, Thermally treated rice husks for petroleum adsorption, 1 (2012) 3–12.
- [64] J.O. Nwadiogbu, V.I.E. Ajiwe, P. a. C. Okoye, Removal of crude oil from

- aqueous medium by sorption on hydrophobic corncobs: Equilibrium and kinetic studies, *J. Taibah Univ. Sci.* 10 (2015) 56–63. doi:10.1016/j.jtusci.2015.03.014.
- [65] K. Okiel, M. El-Sayed, M.Y. El-Kady, Treatment of oil–water emulsions by adsorption onto activated carbon, bentonite and deposited carbon, *Egypt. J. Pet.* 20 (2011) 9–15. doi:10.1016/j.ejpe.2011.06.002.
- [66] I. Uzunov, S. Uzunova, D. Angelova, A. Gigova, Effects of the pyrolysis process on the oil sorption capacity of rice husk, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 98 (2012) 166–176. doi:10.1016/j.jaap.2012.07.007.
- [67] B. Wang, R. Karthikeyan, X.Y. Lu, J. Xuan, M.K.H. Leung, Hollow carbon fibers derived from natural cotton as effective sorbents for oil spill cleanup, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 18251–18261. doi:10.1021/ie402371n.
- [68] L. Shen, Y. Qiao, Y. Guo, S. Meng, G. Yang, M. Wu, J. Zhao, Facile co-precipitation synthesis of shape-controlled magnetite nanoparticles, *Ceram. Int.* 40 (2014) 1519–1524. doi:10.1016/j.ceramint.2013.07.037.
- [69] F.J. Garza-Méndez, A.J. Vanegas-Colín, M.D. Martínez-Quiroz, D.D. Reyna-Chávez, Síntesis de whiskers de SiC asistida por microondas, *Química Hoy Chemistry Sci.* 2 (2011) 26–30.
- [70] J.J. Vilatela, M.E. Rabanal, F. Cervantes-Sodi, M. García-Ruiz, J. a. Jiménez-Rodríguez, G. Reiband, M. Terrones, A Spray Pyrolysis Method to Grow Carbon Nanotubes on Carbon Fibres, Steel and Ceramic Bricks, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 15 (2015) 2858–2864. doi:10.1166/jnn.2015.9601.
- [71] Differentiation between graphitic carbon structures utilizing Raman spectroscopy,



(s/f). [http://www.ceriumlabs.com/104/Q2\\_2010\\_Newsletter.htm](http://www.ceriumlabs.com/104/Q2_2010_Newsletter.htm) (consultado el 23 de octubre de 2017).